

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-182513

(43)Date of publication of application : 30.06.2000

(51)Int.Cl.

H01J 9/02  
H01J 1/316  
H01J 31/12

(21)Application number : 10-357143

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 16.12.1998

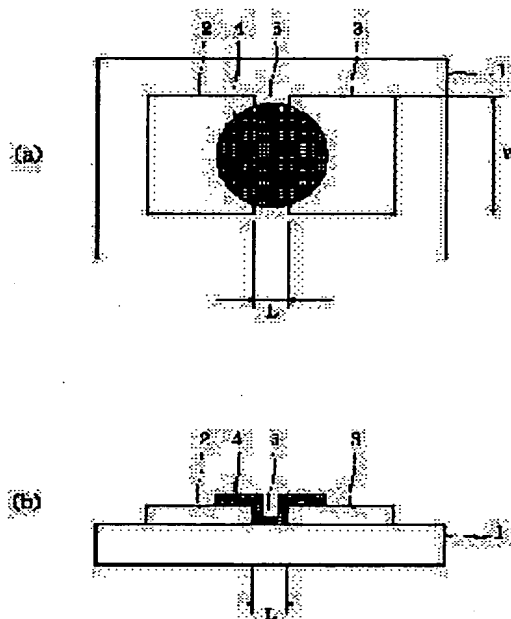
(72)Inventor : TEJIMA TAKAYUKI  
MITSUMICHI KAZUHIRO

## (54) ELECTRON EMITTING ELEMENT, ELECTRON SOURCE, IMAGE FORMING DEVICE, AND THEIR MANUFACTURE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electron emitting element having satisfactory electron emission characteristics by preventing a trouble that the electron emission characteristics are deteriorated in stability and repeatability by spreading a liquid drop larger than a fixed area, in a process for providing a liquid drop of a water solution including a conductive-film forming material on a part of a substrate, and provide manufacturing methods of an electron source and an image forming device using the element.

**SOLUTION:** This manufacturing method of an electron emitting element has a process for forming a pair of element electrodes 2, 3 on a glass substrate 1, a process for providing a liquid drop of a water solution containing a conductive-film forming material between the element electrodes 2, 3, a process for forming a conductive film 4 by heating/baking the liquid drop provided, and a forming process for forming an electron emitting part 5 in the conductive film 4. Prior to the liquid-drop providing process, a hydrophobic treatment process is performed for forming a hydrophobic surface by selectively bonding a hydrophobic treatment agent to silanol groups on a surface of the glass substrate 1 and controlling the contact angle thereof with the liquid drop at an angle of 20 to 50° .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] A process which forms an element electrode of a couple on a base A process which gives a drop of a solution which includes a charge of conductive film formation lumber in element inter-electrode A process which carries out heating baking of the given drop, and forms a conductive film A foaming process which forms the electron emission section in a conductive film It is the manufacture method of an electron emission element equipped with the above, and a hydrophobing processing agent combines with a silanol group on a front face of a base selectively, forms a hydrophobic front face, and is characterized by controlling a contact angle with a drop at 20-50 degrees.

[Claim 2] A manufacture method of an electron emission element according to claim 1 characterized by using a silane

coupling agent which has one hydrolysis radical as a hydrophobing processing agent.

[Claim 3] It is the manufacture method of an electron emission element according to claim 1 characterized by perfect \*\*\*\* forming an imperfect silane monolayer on a base front face as a hydrophobing processing agent using a silane coupling agent which has one hydrolysis radical.

[Claim 4] A manufacture method of an electron emission element according to claim 1 to 3 that a drop grant process is characterized by being carried out by the drop grant equipment of an ink jet method.

[Claim 5] A manufacture method of an electron emission element according to claim 4 that an ink jet method is characterized by being Bubble Jet or a piezo-electric element method [Claim 6] An electron emission element characterized by being manufactured by method according to claim 1 to 5.

[Claim 7] An electron emission element according to claim 6 to which an electron emission element is characterized by being a surface conduction mold electron emission element.

[Claim 8] An electron source which is an electron source which emits an electron according to an input signal, and is characterized by having arranged two or more electron emission elements according to claim 6 or 7 on a base.

[Claim 9] An electron source according to

claim 8 to which said two or more electron emission elements are characterized by wiring in the shape of a matrix.

[Claim 10] An electron source according to claim 8 to which said two or more electron emission elements are characterized by wiring in the shape of a ladder.

[Claim 11] A manufacture method of an electron source characterized by being the method of manufacturing an electron source according to claim 8 to 10, and manufacturing two or more electron emission elements by method according to claim 1 to 5.

[Claim 12] Image formation equipment characterized by having an image formation member which is equipment which forms an image based on an input signal, and forms an image at least by the exposure of an electron ray emitted from an electron source according to claim 8 to 10 and this electron source.

[Claim 13] A manufacture method of image formation equipment which is the method of manufacturing image formation equipment according to claim 12, and is characterized by manufacturing an electron source by method according to claim 11.

---

#### DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] This invention relates to image formation equipments, such as a display constituted using the electron source and this electron source which come to arrange a majority of electron emission elements and these electron emission elements, and an aligner, and those manufacture methods.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, it divides roughly into an electron emission element, and two kinds, a thermionic emission element and a cold cathode electron emission element, are known. There are a field emission mold ("FE mold" is called hereafter.), a metal / insulating layer / metal mold (an "MIM mold" is called hereafter.), a surface conduction mold electron emission element, etc. as cold cathode electron emission element.

[0003] As an example of FE mold W. P. Dyke and W.W. Dolan and "Field Emission", Advance in Electron Physics 8, 89 (1956), or C.A. Spindt "Physical Properties of thin-filmfield emission cathodes with molybdenum cones" J. Appl. Phys. What was indicated by 47, 5248 (1976), etc. is known.

[0004] As an example of an MIM mold, it is C.A. Mead "Operation of Tunnel-Emission Devices" J. Appl. Phys. What was indicated by 32, 646 (1961) etc. is known.

[0005] As an example of a surface

conduction mold electron emission element, it is M.I. Elinson Radio Eng. Electron Phys. There are some which were indicated by 10, 1290 (1965), etc.

[0006] A surface conduction mold electron emission element uses the phenomenon which electron emission produces by passing current at parallel at a film surface in the thin film of the small area formed on the insulating substrate. As this surface conduction mold electron emission element, it is SnO<sub>2</sub> by said Elinson etc. The thing using a thin film, Thing [G. by Au thin film Dittmer: "Thin Solid Films", 9,317(1972)], In 2O<sub>3</sub> / SnO<sub>2</sub> Thing [M. by the thin film Hartwell and C.G. Fonstad: "IEEE Trans. ED Conf.", 519(1975)], Others [ / by the carbon thin film / thing [Araki \*\* ]: A vacuum, the 26th volume, No. 1, 22-page (1983)], etc. are reported.

[0007] As a typical example of these surface conduction mold electron emission elements, above-mentioned M. Hartwell's element configuration is typically shown in drawing 17. In this drawing, 1 is a substrate. 4 is a conductive film, it consists of a metallic-oxide thin film formed in the pattern of H mold configuration, and the electron emission section 5 is formed of the energization processing called the below-mentioned energization foaming. In addition, 0.5-1mm and W' are set up for the element electrode spacing L in drawing by 0.1mm.

[0008] In these surface conduction mold electron emission elements, before performing electron emission, it is common to form the electron emission section 5 by energization processing beforehand called energization foaming in the conductive film 4. that is, with energization foaming, impression energization of the voltage is carried out to the ends of said conductive film 4, the conductive film 4 is broken, deformed or deteriorated locally, and structure is changed -- making -- electric -- high -- it is the processing which forms the electron emission section 5 of a condition [ \*\*\*\* ]. In addition, in the electron emission section 5, the crack has occurred on some conductive films 4, and electron emission is performed from near [ the ] a crack.

[0009] Since structure is simple, an above-mentioned surface conduction mold electron emission element has the advantage which covers a large area and can carry out array formation of the a large number element. Then, the various application for harnessing this feature is studied. For example, utilization to image formation equipments, such as a source of an electrification beam and a display, is mentioned.

[0010] Conventionally, as an example which carried out array formation of many surface conduction mold electron emission elements, a surface conduction mold electron emission element is arranged to juxtaposition, and the

electron source which carried out the line array (it is also called ladder mold arrangement) of many lines which connected the ends (both element electrode) of each surface conduction mold electron emission element with wiring (it is also called common wiring), respectively is mentioned (for example, JP,64-31332,A, JP,1-283749,A, a 2-257552 official report).

[0011] Moreover, especially in the display, the display which combined the electron source to which it was possible to have considered as the display using liquid crystal and the same plate mold display, and the back light has moreover arranged many surface conduction mold electron emission elements as an unnecessary spontaneous light type display, and the fluorescent substance which emits light in the light by the exposure of the electron ray from this electron source is proposed (the U.S. patent No. 5066883 description).

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the manufacture method of a surface conduction mold electron emission element, it is not based on a spatter or vacuum deposition using the vacuum as the manufacture method advantageous to a large area, but the method of forming a conductive film is proposed. The example is the manufacture method of an electron emission element of carrying out

patterning of the solution containing a conductive film formation material to a desired configuration after applying on a base with a spinner, pyrolyzing an organic metal, and obtaining a conductive film.

[0013] Furthermore, in the patterning process which forms a conductive film in a desired configuration, not using the lithography method, the drop of the solution which contains a conductive film formation material on a base by the ink jet methods, such as a bubble jet process and a piezo jet process, is given, and the manufacture method which forms the conductive film of a desired configuration is proposed by JP,8-171850,A.

[0014] In the method of giving the drop of the solution containing a conductive film formation material ranging over the glass front face on a substrate, and an element electrode top from this ink jet method, since the contact angle of a glass front face and a drop was smaller than the contact angle of an element electrode and a drop, there was a case where a flare and the good electron emission characteristic were not acquired for the given drop on a glass front face other than a position.

[0015] The object of this invention is in view of the above-mentioned problem to provide the electron source and image formation equipment using the good electron emission element of electron emission \*\*\*\*, and it, and a list with those manufacture methods.

[0016]

[Means for Solving the Problem] The configuration of this invention accomplished that the above-mentioned object should be attained is as follows.

[0017] Namely, a process which forms an element electrode of a couple on a base the first of this invention, A process which gives a drop of a solution which includes a charge of conductive film formation lumber in element inter-electrode, It is the manufacture method of an electron emission element of having a process which carries out heating baking of the given drop, and forms a conductive film, and a foaming process which forms the electron emission section in a conductive film. Have a process which carries out hydrophobing processing of the base front face in contact with a drop, and forms a hydrophobic front face before the above-mentioned drop grant process, and it sets to this hydrophobing down stream processing. A hydrophobing processing agent combines with a silanol group on a front face of a base selectively, forms a hydrophobic front face, and is in a manufacture method of an electron emission element characterized by controlling a contact angle with a drop at 20-50 degrees.

[0018] Moreover, the second of this invention is in an electron emission element characterized by being manufactured by primary method of

above-mentioned this invention.

[0019] Moreover, the third is an electron source which emits an electron according to an input signal of this invention, and is in an electron source characterized by having arranged two or more second electron emission element of above-mentioned this invention on a base.

[0020] Moreover, the fourth of this invention is the method of manufacturing the third electron source of above-mentioned this invention, and is in a manufacture method of an electron source characterized by manufacturing two or more electron emission elements by primary method of above-mentioned this invention.

[0021] Moreover, the fifth is equipment which forms an image based on an input signal of this invention, and is in image formation equipment characterized by having an image formation member which forms an image at least by the exposure of an electron ray emitted from the third electron source and this electron source of above-mentioned this invention.

[0022] Furthermore, the sixth of this invention is the method of manufacturing the fifth image formation equipment of above-mentioned this invention, and is in a manufacture method of image formation equipment characterized by manufacturing an electron source by the fourth method of above-mentioned this invention.

[0023] A material used for hydrophobing

processing of this invention is a silane coupling agent of waterproofed characteristics which has one hydrolysis radical, and when silicon (Si) in a silanol group and a silane coupling agent on a front face of a glass substrate which are a base joins together in a form where it sets on a glass front face (Si-O-Si), it fixes. Since it is the silane coupling agent which has one hydrolysis radical, a silane layer cannot be formed on an element electrode which does not have a binding site, but perfect \*\*\*\* can form an imperfect silane monolayer on a glass front face selectively on a glass front face.

[0024] A contact angle with a drop only on a glass front face can be enlarged by this. Even if it controls a contact angle with a field where a drop contacts at 20-50 degrees and does not form a silane layer, a contact angle with said drop becomes possible [ making it a value almost comparable as an element electrode settled in 20-50 degrees ]. a difference of surface energy between dissimilar materials (on an element electrode and a glass substrate) be shrunked -- a dot by which said drop was stabilized can be obtained.

[0025] In order to form a silane layer in a glass front face by silane coupling agent, homogeneity is made for a steam of a silane coupling agent to adhere to a glass front face. Which method of immersion or blasting spreading is sufficient as a method of adhesion at a solution diluted

with organic solvents, such as not only an above-mentioned method but ethanol.

[0026] Then, a substrate to which a silane coupling agent adhered is heat-treated, and a silane layer which Si in a glass component and Si of a silane coupling agent fixed firmly in a form of (Si-O-Si), and was equipped with waterproofed characteristics is formed. In a process which gives a drop of a solution containing a conductive film formation material by this to a substrate selectively, a drop can prevent inconvenience from which the electron emission characteristic with a sufficient flare, and stability and repeatability is no longer acquired other than a position.

[0027] As a silane coupling agent which has one hydrolysis radical 3 SiOCH<sub>3</sub> and 3 (CH<sub>3</sub>) SiOCH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>) (CH<sub>3</sub>) 3 SiOCOCH<sub>3</sub>, 3 (CH<sub>3</sub>) SiCl, 3 (CH<sub>3</sub>) SiNHSi (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 3 (CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub>) SiCl, 3 (CH<sub>3</sub> CH<sub>2</sub>) SiBr, etc. are mentioned.

[0028]

[Embodiment of the Invention] Next, the desirable embodiment of this invention is shown.

[0029] Drawing 1 is the mimetic diagram showing the example of 1 configuration of the electron emission element of this invention, drawing 1 (a) is a plan and drawing 1 (b) is a cross section. For 1, as for an electrode (element electrode) and 4, in drawing 1, a base, and 2 and 3 are [ a conductive film and 5 ] the electron emission sections.

[0030] As a base 1, it is SiO<sub>2</sub> by a spatter etc. to the glass which decreased impurity contents, such as quartz glass and Na, blue sheet glass, and blue sheet glass. Ceramics, Si substrates, etc. which carried out the laminating, such as a layered product and an alumina, can be used.

[0031] A common conductor material can be used as a material of the element electrodes 2 and 3 which counter. For example, metals, such as nickel, Cr, Au, Mo, W, Pt, Ti, aluminum, Cu, and Pd, or an alloy, and Pd, the printed conductor which consists of a metal or a metallic oxide, glass, etc., such as Ag, Au, RuO<sub>2</sub>, and Pd-Ag, and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> etc. -- it is suitably chosen from semiconductor conductor material, such as a transference conductor and polish recon, etc.

[0032] The configuration of the element electrode spacing L, element electrode length W, and the conductive film 4 etc. is designed in consideration of the gestalt applied. The element electrode spacing L can be made into the range of hundreds of micrometers from hundreds of nm, and can be more preferably made into the range of several micrometers to dozens of micrometers in consideration of the voltage impressed to element inter-electrode. Element electrode length W can be made into the range of several micrometers to hundreds of micrometers in consideration of the resistance of an

electrode, and the electron emission characteristic. Thickness d of the element electrodes 2 and 3 can be made into the range of several micrometers from dozens of nm.

[0033] In addition, apart from the configuration shown in drawing 1, it can also consider as the configuration formed in order of the conductive film 4 and the element electrodes 2 and 3 on the substrate 1. Moreover, all between the element electrode 2 which counters depending on a process, and 3 may function as the electron emission section.

[0034] It is desirable to use for the conductive film 4 the particle film which consisted of particles, in order to acquire the good electron emission characteristic. Although the thickness is suitably set up in consideration of the resistance between the step coverage to the element electrodes 2 and 3, the element electrode 2, and 3 etc., it is good to consider as the range of 1nm - 50nm usually preferably [ considering as the range of several angstroms - hundreds of nm ], and more preferably. For the resistance,  $R_s$  is  $10^2 \cdot \omega/\omega^{**}$  to  $10^7$ . It is desirable that it is the value of  $\omega/\omega^{**}$ . In addition,  $R_s$  is a value in which it appears in w when width of face places the resistance R which length measured in the length direction of the thin film of l with  $R=R_s(l/w)$ .

[0035] As a material which constitutes the conductive film 4, for example Metals,

such as Pd, Pt, Ru, Ag, Au, Ti, In, Cu, Cr, Fe, Zn, Sn, Ta, W, and Pb, PdO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> etc. -- an oxide conductor -- HfB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, LaB<sub>6</sub>, CeB<sub>6</sub>, YB<sub>4</sub>, and Gd<sub>2</sub>B<sub>4</sub> etc. -- semiconductors, such as nitrides, such as carbide, such as boride, and TiC, ZrC, HfC, TaC, SiC, WC, and TiN, ZrN, HfN, and Si, germanium, carbon, etc. are mentioned.

[0036] The particle film described here is a film with which two or more particles gathered, and the condition or particle to which the particle distributed the fine structure separately has taken mutually contiguity or the condition (it contains, also when some particles gather and island-like structure is formed as a whole) of having overlapped. the particle size of a particle -- the range of several angstroms to thousands of Å -- it is the range of 10 to 200Å preferably.

[0037] The electron emission section 5 is constituted by the crack of the high resistance formed in some conductive films 4, and becomes a thing depending on technique, such as thickness of the conductive film 4, membraneous quality, a material, and energization foaming mentioned later. The conductive particle of the particle size of the range of dozens of nm may exist in the interior of the electron emission section 5 from several angstroms. This conductive particle contains some elements of the material which constitutes the conductive film 4, or all elements. Moreover, on the electron

emission section 5 and the conductive film 4 of the near, it can also have the carbon or the carbon compound formed of the below-mentioned activation process.

[0038] Although there are various methods as the manufacture method of the electron emission element of this invention, the example is explained based on drawing 2. In addition, the same sign as the sign given to drawing 1 is given to the same part as the part shown in drawing 1 also in drawing 2.

[0039] Process -1: Fully wash the formation process base 1 of an element electrode using a detergent, pure water, an organic solvent, etc., and form the element electrodes 2 and 3 on a base 1 after depositing an element electrode material using photolithography technology by the vacuum deposition method, a spatter, etc. (drawing 2 (a)).

[0040] Process -2: In order to form a silane layer in the process substrate front face which forms a silane layer in the glass front face of a base, make the steam of a silane coupling agent with which even a hydrolysis radical has a chisel adhere to a glass front face at homogeneity. Which method of immersion or blasting spreading is sufficient as the method of adhesion at the solution diluted with organic solvents, such as not only the above-mentioned method but ethanol.

[0041] Then, heat-treat or leave the base to which the silane coupling agent

adhered, it is made to combine with the silicon on the front face of glass (Si) in the form of (Si-O-Si), and the coat which fixed on the glass front face firmly and equipped it with waterproofed characteristics is formed.

[0042] In the process which gives the drop of the solution containing a conductive film formation material by this to a base selectively, a drop spreads in addition to a position, and the thickness after baking becomes thin by the flare of a drop, and inconvenience -- the electron emission characteristic with sufficient stability and repeatability is no longer acquired -- can be prevented.

[0043] Process -3: Give the drop of the solution containing the process conductivity film formation material which gives the solution containing a conductive film formation material to a base to each element electrode and element inter-electrode by the ink jet method called a bubble jet process and a piezo jet process (drawing 2 (b)).

[0044] Process -4: By introducing a base on a firing furnace or a hot plate, in the ambient atmosphere of the atmospheric-air middle class, the pyrolysis of the drop given on the base at the process process -3 which pyrolyzes the solution containing a conductive film formation material, and forms a conductive film is carried out, and it serves as a metal or a metallic oxide. In this way, the conductive film of a particle

gestalt is formed (drawing 2 (c)).

[0045] Process -5: Perform energization processing called an energization foaming process, next foaming. If it energizes between the element electrode 2 and 3, the electron emission section 5 will be formed in the part of the conductive film 4 (drawing 2 (d)). In a foaming process, heat energy concentrates locally on some conductive films 4 momentarily, and the electron emission section 5 from which structure changed is formed in the part.

[0046] The example of the voltage waveform of energization foaming is shown in drawing 3. Especially a voltage waveform has a desirable pulse shape. There are the technique of having shown the pulse which made the pulse height value the constant voltage to drawing 3 (a) impressed continuously, and technique shown in drawing 3 (b) which impresses a pulse while making a pulse height value increase in this.

[0047] First, drawing 3 (a) explains the case where a pulse height value is made into a constant voltage. T1 in drawing 3 (a) And T2 They are the pulse width and pulse separation of a voltage waveform. The peak value (peak voltage) of a chopping sea is suitably chosen according to the gestalt of an electron emission element. Voltage is impressed from the basis of such conditions, for example, several seconds, for dozens of minutes. Pulse shape is not limited to a chopping sea and the wave of requests, such as a

square wave, can be used for it.

[0048] Next, drawing 3 (b) explains the case where a voltage pulse is impressed, making a pulse height value increase. T1 in drawing 3 (b) And T2 Suppose that it is the same with having been shown in drawing 3 (a). the peak value (peak voltage) of a chopping sea -- every [ for example, / a 0.1V step degree ] -- it can be made to increase

[0049] Termination of energization foaming processing is pulse separation T2. The voltage of the degree which does not destroy and transform the conductive film 4 into inside locally can be impressed, and current can be measured and detected. For example, energization foaming is terminated, when the current which flows by voltage impression of an about [ 0.1V ] is measured, resistance is calculated and resistance of 1 M omega or more is shown.

[0050] Electrical treatment after foaming processing can be performed within a vacuum processor as shown in drawing 4. This vacuum processor also has the function as measurement assessment equipment. Also in drawing 4, the same sign as the sign given to drawing 1 is given to the same part as the part shown in drawing 1.

[0051] In drawing 4, 55 is a vacuum housing and 56 is an exhaust air pump. The electron emission element is allotted in the vacuum housing 55. Moreover, 51 is the element voltage  $V_f$  to an electron

emission element. 50 is a power supply for impressing, and the element electrode 2 and the element current  $I_f$  which flows between three. 54 is an ammeter for measuring, and the emission current  $I_e$  emitted from the electron emission section 5 of an element. 52 is a high voltage power supply for the anode electrode for catching and 53 to impress voltage to the anode electrode 54, and the emission current  $I_e$  emitted from the electron emission section 5. It is an ammeter for measuring. As an example, voltage of the anode electrode 54 can be made into the range of 1kV - 10kV, and measurement can be performed for the distance H of the anode electrode 54 and an electron emission element as a range of 2mm - 8mm.

[0052] In the vacuum housing 55, the device required for the measurement under vacuum ambient atmospheres, such as a non-illustrated vacuum gage, is prepared, and measurement assessment under a desired vacuum ambient atmosphere can be performed now.

[0053] The exhaust air pump 56 is constituted by the usual high vacuum equipment system which consists of a turbine pump, a rotary pump, etc., and the ultra-high-vacuum equipment system which consists of an ion pump etc. The whole vacuum processor which arranged the electron emission element substrate shown here can be heated at a non-illustrated heater.

[0054] Process -6: Perform processing called an activation process to the element which finished activation process foaming. Like energization foaming under the ambient atmosphere containing the gas of an organic substance, it can carry out by repeating impression of a pulse between the element electrode 2 and 3, and an activation process is element current  $I_f$  and the emission current  $I_e$  by this processing. It comes to change remarkably.

[0055] When the inside of a vacuum housing is exhausted using an oil diffusion pump, a rotary pump, etc., it can form using the organic gas which remains in an ambient atmosphere, and also the ambient atmosphere containing the gas of the organic substance in an activation process is acquired by introducing the gas of an organic substance suitable in the vacuum once exhausted fully with the ion pump which does not use oil. Since it changes with the gestalt of the above-mentioned element, the configuration of a vacuum housing, classes of organic substance, etc., the gas pressure of the desirable organic substance at this time is suitably set up according to a case. As a suitable organic substance, an alkane, an alkene, and the aliphatic hydrocarbon of an alkyne Organic acids, such as aromatic hydrocarbon, alcohols, aldehydes, ketones, amines, a phenol, carvone, and a

sulfonic acid, can be mentioned. Specifically The saturated hydrocarbon expressed with  $C_n H_{2n+2}$ , such as methane, ethane, and a propane, The unsaturated hydrocarbon expressed with empirical formulas, such as  $C_n H_{2n}$ , such as ethylene and a propylene, Benzene, toluene, a methanol, ethanol, formaldehyde, an acetaldehyde, an acetone, a methyl ethyl ketone, monomethylamine, ethylamine, a phenol, formic acid, an acetic acid, a propionic acid, etc. can be used.

[0056] The crack which newly consists of carbon or a carbon compound by this processing inside the crack formed at the energization foaming process from the organic substance which exists in an ambient atmosphere is formed, and they are element current  $I_f$  and the emission current  $I_e$ . It comes to change remarkably.

[0057] Carbon or a carbon compound is graphite (it is what includes the so-called HOPG, and PG and GC). crystal grain is set to about 2nm, and, as for the thing and GC to which, as for the graphite crystal structure with nearly perfect HOPG, and PG, the crystal structure was confused a little by crystal grain by about 20nm, points out that it became large [ turbulence of the crystal structure ] further [ that ]. Amorphous carbon (the mixture of amorphous carbon and amorphous carbon, and the microcrystal of said graphite is pointed out.) it is -- as for the thickness, it is desirable to

consider as the range of 50nm or less, and it is more desirable to consider as the range of 30nm or less.

[0058] The termination judging of an activation process is element current  $I_f$ . Emission current  $I_e$ . It can carry out suitably, measuring.

[0059] a Process-7:stabilization process -- as for the electron emission element pass such a process, it is desirable to perform a stabilization process. This process is a process which exhausts the organic substance in a vacuum housing. As for the evacuation equipment which exhausts a vacuum housing, it is desirable to use what does not use oil so that the oil generated from equipment may not affect the property of an element. Specifically, evacuation equipments, such as a sorption pump and an ion pump, can be mentioned.

[0060] The partial pressure of the organic component in a vacuum housing has  $1.3 \times 10^{-6}$  or less desirable Pa at the partial pressure which the above-mentioned carbon or a carbon compound does not almost newly deposit, and is desirable in especially further  $1.3 \times 10^{-8}$  or less Pa. When exhausting the inside of a vacuum housing furthermore, it is desirable to make easy to heat the whole vacuum housing and to exhaust a vacuum housing wall and the organic substance molecule which stuck to the electron emission element. Although the heating conditions at this

time are 150 degrees C or more preferably and it is desirable to carry out long duration processing as much as possible 80-250 degrees C, they are not restricted to especially this condition and the conditions suitably chosen according to terms and conditions, such as magnitude of a vacuum housing and a configuration of a configuration and an electron emission element, perform them. The pressure in a vacuum housing needs to make it low as much as possible, its  $1.3 \times 10^{-5}$  or less Pa is desirable, and especially its further  $1.3 \times 10^{-6}$  or less Pa is desirable.

[0061] Although it is desirable to maintain the ambient atmosphere at the time of the above-mentioned stabilizing treatment termination as for the ambient atmosphere at the time of actuation after performing a stabilization process, if it does not restrict to this and the organic substance is removed enough, even if some pressure itself rises, it can maintain a sufficiently stable property. By adopting such a vacuum ambient atmosphere, deposition of new carbon or a carbon compound can be controlled, and they are element current  $I_f$  and the emission current  $I_e$  as a result. It is stabilized.

[0062] The basic property of the electron emission element of this invention "pass the process mentioned above" is explained referring to drawing 5.

[0063] Drawing 5 is the emission current  $I_e$  measured using the vacuum processor

shown in drawing 4 <A>. And element current  $I_f$  Element voltage  $V_f$  It is drawing having shown relation typically. It sets to drawing 5 and is the emission current  $I_e$ . Element current  $I_f$  By comparing, since it is remarkably small, it is shown per arbitration. In addition, length and a horizontal axis are linear scales.

[0064] The electron emission element which can apply this invention is the emission current  $I_e$  so that clearly also from drawing 5. It is related and has the following three characteristic qualities.

[0065] (i) This element is the emission current  $I_e$  rapidly, if the element voltage more than a certain voltage ( $V$  called threshold voltage  $V_{th}$  in drawing 5) is impressed. It increases and, on the other hand, is the emission current  $I_e$  below in the threshold voltage  $V_{th}$ . It is hardly detected. That is, the emission current  $I_e$  It is a nonlinear element with the receiving clear threshold voltage  $V_{th}$ .

[0066] (ii) Emission current  $I_e$  Element voltage  $V_f$  In order to carry out monotonous increment dependence, the emission current  $I_e$  is the element voltage  $V_f$ . It is controllable.

[0067] (iii) The bleedoff charge caught by the anode electrode 54 (refer to drawing 4) is the element voltage  $V_f$ . It is dependent on the time amount to impress. That is, the amount of charges caught by the anode electrode 54 is the element voltage  $V_f$ . It is controllable by the time

amount to impress.

[0068] The electron emission element of this invention can control the electron emission characteristic easily according to an input signal to be understood from the above explanation. If this property is used, an electron source, image formation equipment, etc. which allotted and constituted two or more electron emission elements will become applicable to the direction of many.

[0069] It sets to drawing 5 and is element current  $I_f$ . Element voltage  $V_f$  Although it received and the example which carries out a monotonous increment (MI property) was shown, it is element current  $I_f$ . Element voltage  $V_f$  It receives and voltage-controlled negative resistance characteristics (VCNR property) may be shown (un-illustrating). These properties are controllable by controlling the above-mentioned process.

[0070] Next, the application of the electron emission element which can apply this invention is described below. Two or more electron emission elements which can apply this invention are arranged on a substrate, for example, an electron source and image formation equipment can be constituted.

[0071] About the array of an electron emission element, various things are employable. There is a thing of the ladder-like arrangement which carries out control actuation of the electron from an electron emission element with the

control electrode (it is also called a grid) which connected as an example each of the electron emission element of a large number arranged to juxtaposition at both ends, allotted many lines of an electron emission element (it is called a line writing direction), and was arranged above this electron emission element towards intersecting perpendicularly with this wiring (it being called the direction of a train). What connects one side of the electrode of two or more electron emission elements which allotted two or more electron emission elements in the direction of X and the direction of Y in the shape of a matrix, and were allotted to the same line apart from this common to wiring of the direction of X, and connects another side of the electrode of two or more electron emission elements allotted to the same train common to wiring of the direction of Y is mentioned. Such a thing is the so-called passive-matrix arrangement. Passive-matrix arrangement is explained in full detail below first.

[0072] About the electron emission element which can apply this invention, there are three properties as mentioned above. That is, the emission electron from a surface conduction mold electron emission element is controllable by the peak value and width of face of pulse-like voltage which are impressed to the element inter-electrode which counters above threshold voltage. On the other

hand, it is hardly emitted below with threshold voltage. If pulse-like voltage is suitably impressed to each element when many electron emission elements have been arranged according to this property, according to an input signal, a surface conduction mold electron emission element is chosen, and the amount of electron emission can be controlled.

[0073] The electron source substrate which allots two or more electron emission elements of this invention, and is obtained based on this principle below is explained using drawing 6. As for an electron source substrate and 72, in drawing 6, 71 is [ the direction wiring of X and 73 ] the direction wiring of Y. 74 is an electron emission element and 75 is connection.

[0074] The direction wiring 72 of X of m consists of Dx1, Dx2, ..., Dxm, and can consist of conductive metals formed using a vacuum deposition method, print processes, a spatter, etc. The material of wiring, thickness, and width of face are designed suitably. The direction wiring 73 of Y is Dy1 and Dy2.... It consists of wiring of n of Dyn, and is formed like the direction wiring 72 of X. The non-illustrated layer insulation layer is prepared between the direction wiring 72 of X of these m, and the direction wiring 73 of Y of n, and both are separated electrically (m and n are both a positive integer).

[0075] SiO<sub>2</sub> in which the non-illustrated

layer insulation layer was formed using a vacuum deposition method, print processes, a spatter, etc. etc. -- it is constituted. For example, it is formed in the whole surface or some of substrate 71 in which the direction wiring 72 of X was formed, in a desired configuration, and thickness, a material, and a process are suitably set up so that the potential difference of the intersection of the direction wiring 72 of X and the direction wiring 73 of Y can be borne especially. The direction wiring 72 of X and the direction wiring 73 of Y are pulled out as an external terminal, respectively.

[0076] The element electrode (un-illustrating) of the couple which constitutes the electron emission element 74 is electrically connected to the direction wiring 72 of X of m, and the direction wiring 73 of Y of n by the connection 75 which consists of a conductive metal etc., respectively.

[0077] The material which constitutes the material which constitutes wiring 72 and wiring 73, the material which constitutes connection 75, and the element electrode of a couple may have same some or all of the configuration element, or may differ, respectively. These materials are suitably chosen from the material of the above-mentioned element electrode. When the material and wiring material which constitute an element electrode are the same, the wiring linked to an element electrode can also be called element

electrode.

[0078] A scan signal impression means by which it does not illustrate [ which impresses the scan signal for choosing the line of the electron emission element 74 arranged in the direction of X ] is connected to the direction wiring 72 of X. On the other hand, a modulating-signal generating means for modulating each train of the electron emission element 74 arranged in the direction of Y according to an input signal by which it does not illustrate is connected to the direction wiring 73 of Y. The driver voltage impressed to each electron emission element is supplied as difference voltage of the scan signal impressed to the element concerned, and a modulating signal.

[0079] In the above-mentioned configuration, using simple matrix wiring, the element according to individual can be chosen and actuation can be made independently possible.

[0080] The image formation equipment constituted using the electron source of such passive-matrix arrangement is explained using drawing 7 , drawing 8 , and drawing 9 . Drawing 7 is the mimetic diagram showing an example of the display panel of image formation equipment, and drawing 8 is the mimetic diagram of the fluorescent screen used for the image formation equipment of drawing 7 . Drawing 9 is the block diagram showing an example of the

actuation circuit for displaying according to the TV signal of NTSC system.

[0081] In drawing 7, the electron source substrate with which 71 allotted two or more electron emission elements, the rear plate with which 81 fixed the electron source substrate 71, and 86 are the face plates with which the fluorescent screen 84 and the metal back 85 grade were formed in the inner surface of a glass substrate 83. 82 is a housing and the rear plate 81 and the face plate 86 are connected to this housing 82 using frit glass etc. 88 is an envelope, for example, is calcinating more than for 10 minutes in a 400-500-degree C temperature requirement in atmospheric air or nitrogen, and is sealed and constituted.

[0082] 74 is an electron emission element as shown in drawing 1. 72 and 73 are the direction wiring of X and the direction wiring of Y which were connected with the element electrode of the couple of a surface conduction mold electron emission element.

[0083] An envelope 88 consists of a face plate 86, a housing 82, and a rear plate 81 like \*\*\*\*. Since it is prepared in order to mainly reinforce the reinforcement of a substrate 71, the rear plate 81 can be made unnecessary [ the rear plate 81 of another object ] when it has reinforcement sufficient by substrate 71 the very thing. That is, the direct housing 82 is sealed in a substrate 71, and an envelope 88 may consist of a face plate 86,

a housing 82, and a substrate 71. The envelope 88 which has sufficient reinforcement to atmospheric pressure by installing the base material which is not illustrated [ which is called a spacer ] between a face plate 86 and the rear plate 81 on the other hand can also be constituted.

[0084] Drawing 8 is the mimetic diagram showing a fluorescent screen. In the case of monochrome, a fluorescent screen 84 can consist of only fluorescent substances. In the case of the fluorescent screen of a color, the array of a fluorescent substance can constitute from the black electric conduction material 91 and fluorescent substance 92 which are called a black stripe ( drawing 8 (a) ) or a black matrix ( drawing 8 (b) ). In the case of color display, the object which establishes a black stripe and a black matrix is to control [ it not being conspicuous and carrying out color mixture etc. by distinguishing by different color between each fluorescent substance 92 of a needed three-primary-colors fluorescent substance with, and making the section black, and ] lowering of the contrast by the outdoor daylight echo in a fluorescent screen 84. There is conductivity besides the material which uses the graphite usually used as a principal component as a material of the black electric conduction material 91, and transparency and echo of light can use few materials.

[0085] The method of applying a

fluorescent substance to a glass substrate 83 is not based on monochrome and a color, but a precipitation method, print processes, etc. can be used for it. The metal back 85 is usually formed in the inner surface side of a fluorescent screen 84. The objects which prepare the metal back are making it act as an electrode for impressing raising brightness and electron beam acceleration voltage, protecting a fluorescent substance from the damage by the collision of the anion generated within the envelope, etc. by carrying out specular reflection of the light by the side of an inner surface to a face plate 86 side among luminescence of a fluorescent substance. The metal back performs data smoothing (usually called "filming".) of the inner surface side front face of a fluorescent screen after fluorescent screen production, and it can produce by making aluminum deposit using vacuum deposition etc. after that.

[0086] In order to raise the conductivity of a fluorescent screen 84 to a face plate 86 further, a transparent electrode (un-illustrating) may be prepared in the outside surface side of a fluorescent screen 84.

[0087] In case the above-mentioned sealing is performed, the case of a color needs to make each color fluorescent substance and an electron emission element correspond, and becomes indispensable [sufficient alignment].

[0088] The image formation equipment

shown in drawing 7 is manufactured as follows, for example.

[0089] after exhausting the inside of an envelope 88 through a non-illustrated exhaust pipe with the exhaust which heats suitably and does not use oil, such as an ion pump and a sorption pump, inside and making it into enough few ambient atmospheres of the organic substance of the degree of vacuum of about  $1.3 \times 10^{-5}$  Pa, closure accomplishes it. Getter processing can also be performed in order to maintain the degree of vacuum after closure of an envelope 88.

[0090] This is processing which heats the getter (un-illustrating) arranged at the position in an envelope 88, and forms a vacuum evaporation film with heating which used resistance heating or high-frequency heating after closure just before closing the envelope 88. Ba etc. is usually a principal component and a getter maintains the degree of vacuum of  $1.3 \times 10^{-5}$  or more Pa by the absorption of this vacuum evaporation film. Here, the process after foaming processing of an electron emission element can be set up suitably.

[0091] Next, the example of a configuration of the actuation circuit for performing the television display based on the TV signal of NTSC system is explained to the display panel constituted using the electron source of passive-matrix arrangement using

drawing 9 . drawing 9 -- setting -- 101 -- an image display panel and 102 -- for a shift register and 105, line memory and 106 are [ a scanning circuit and 103 / a control circuit and 104 / a modulating-signal generator, and  $V_x$  and  $V_a$  of a synchronizing signal separation circuit and 107 ] direct current voltage supplies.

[0092] The display panel 101 is connected with the external electrical circuit through a terminal Dox1 thru/or Doxm, a terminal Doy1 or Doyn, and a secondary terminal 87. The scan signal for carrying out one-line [ every ] (n elements) sequential actuation of the electron emission elements by which matrix wiring was carried out is impressed at a terminal Dox1 thru/or Doxm to the electron source established in the display panel 101, i.e., the letter of a matrix of a m line n train. The modulating signal for controlling the output electron beam of each element of the electron emission element of one line chosen by said scan signal is impressed to a terminal Doy1 thru/or Doyn. Although the direct current voltage of 10kV is supplied to a secondary terminal 87 from direct current voltage supply  $V_a$ , this is the acceleration voltage for giving sufficient energy exciting a fluorescent substance to the electron beam emitted from an electron emission element.

[0093] A scanning circuit 102 is explained. This circuit equips the interior with m

switching elements ( $S_1$  thru/or  $S_m$  show typically among drawing). Each switching element chooses the output voltage of the direct-current-voltage power supply  $V_x$ , or either of 0 [V] (grand level), and is connected to the terminal Dox1 thru/or Doxm and an electric target of a display panel 101. Each switching element  $S_1$  thru/or  $S_m$  can operate based on the control signal Tscan which a control circuit 103 outputs, and can be constituted by combining a switching element like FET for example.

[0094] In this example, direct current voltage supply  $V_x$  are set up so that fixed voltage which the driver voltage impressed to the element which is not scanned turns into below electron emission threshold voltage may be outputted based on the property (electron emission threshold voltage) of an electron emission element.

[0095] A control circuit 103 has the function to adjust actuation of each part so that a suitable display may be performed based on the picture signal inputted from the exterior. A control circuit 103 is based on the synchronizing signal Tsync sent from the synchronizing signal separation circuit 106, and is Tscan and Tsft to each part. And Tmry Each control signal is generated.

[0096] The synchronizing signal separation circuit 106 is a circuit for separating a synchronizing signal component and a luminance-signal

component, and can consist of TV signals of the NTSC system inputted from the outside using a general frequency-separation (filter) circuit etc. The synchronizing signal separated by the synchronizing signal separation circuit 106 was illustrated as a Tsync signal after [expedient] explaining here, although it consisted of the Vertical Synchronizing signal and the Horizontal Synchronizing signal. The luminance-signal component of the image separated from said TV signal was expressed as the DATA signal for convenience. This DATA signal is inputted into a shift register 104.

[0097] A shift register 104 is the control signal Tsft which is for carrying out serial/parallel conversion of said DATA signal inputted serially for every line of an image, and is sent from said control circuit 103. It bases and operates (that is, you may put it in another way as a control signal Tsft being the shift clock of a shift register 104.). The data for the image of one line by which serial/parallel conversion was carried out (equivalent to the actuation data for n electron emission elements) is outputted from said shift register 104 as a parallel signal of Id1 thru/or n \*\* of Idn.

[0098] The line memory 105 is the control signal Tmry which is storage for between need time amount to memorize the data for the image of one line, and is sent from a control circuit 103. It follows and the

content of Id1 thru/or Idn is memorized suitably. The memorized content is Id'1. Or Id'n It carries out, and it is outputted and is inputted into the modulating-signal generator 107.

[0099] The modulating-signal generator 107 is image data Id'1. Or Id'n According to each, it is a source of a signal for carrying out the actuation modulation of each of an electron emission element appropriately, and the output signal is impressed to the electron emission element in a display panel 101 through a terminal Doy1 thru/or Doyn.

[0100] As mentioned above, the electron emission element which can apply this invention is the emission current Ie. It is related and has the following basic properties. That is, there is clear threshold voltage Vth in electron emission, and only when the voltage more than Vth is impressed, electron emission arises. To the voltage beyond an electron emission threshold, the emission current also changes according to change of the applied voltage to an element. When impressing pulse-like voltage to this element, for example, even if it impresses the voltage below electron emission threshold voltage, electron emission is not produced from this, but an electron beam is outputted when impressing the voltage more than electron emission threshold voltage. It is possible in that case to control the reinforcement of an output electron beam by changing the

peak value  $V_m$  of a pulse. Moreover, it is possible by changing the width of face  $P_w$  of a pulse to control the total amount of the charge of the electron beam outputted. [0101] Therefore, as a method which modulates an electron emission element according to an input signal, a voltage modulation technique, pulse width modulation, etc. are employable. It faces carrying out a voltage modulation technique, and as a modulating-signal generator 107, the voltage pulse of fixed length is generated and the circuit of the voltage modulation technique which can modulate the peak value of a voltage pulse suitably according to the data inputted can be used. It faces carrying out pulse width modulation and the circuit of pulse width modulation which generates the voltage pulse of fixed peak value as a modulating-signal generator 107, and modulates the width of face of a voltage pulse suitably according to the data inputted can be used.

[0102] The thing of a digital signal type or the thing of an analog signal type can also be used for a shift register 104 or the line memory 105. It is because serial/parallel conversion and storage of a picture signal should just be performed at the rate of predetermined.

[0103] What is necessary is just to form an A/D converter in the output section of the synchronizing signal separation circuit 106 at this, although it is necessary to digital-signal-ize the output

signal DATA of the synchronizing signal separation circuit 106 to use a digital signal type. The circuit where the output signal of the line memory 105 is used for the modulating-signal generator 107 by the digital signal or the analog signal in relation to this becomes a different thing a little. That is, in the case of the voltage modulation technique using a digital signal, an amplifying circuit etc. is added to the modulating-signal generator 107 if needed for example, using a D/A conversion circuit. In the case of pulse width modulation, the circuit which combined the comparator (comparator) which compares with the output value of said memory the output value of the counter (counter) which carries out counting of the wave number which a high-speed oscillator and an oscillator output, and a counter is used for the modulating-signal generator 107. The amplifier for amplifying the voltage of the modulating signal which a comparator outputs and by which Pulse Density Modulation was carried out even to the driver voltage of an electron emission element if needed can also be added.

[0104] In the case of the voltage modulation technique using an analog signal, the amplifying circuit which used the operational amplifier etc. can be adopted as the modulating-signal generator 107, and a level shift circuit etc. can also be added to it if needed. In the case of pulse width modulation, for

example, a voltage-controlled oscillator circuit (VCO) can be adopted, and the amplifier for amplifying the voltage even to the driver voltage of an electron emission element if needed can also be added to it.

[0105] In the image formation equipment which can apply this invention which can take such a configuration, electron emission arises by impressing voltage to each electron emission element through the container outer edge child D<sub>ox1</sub> thru/or D<sub>oxm</sub>, D<sub>oy1</sub>, or D<sub>oyn</sub>. High voltage is impressed to the metal back 85 or a transparent electrode (un-illustrating) through a secondary terminal 87, and an electron beam is accelerated. The accelerated electron collides with a fluorescent screen 84, luminescence produces it, and an image is formed.

[0106] The configuration of the image formation equipment described here is an example of the image formation equipment of this invention, and various deformation is possible for it based on the technical thought of this invention. Although NTSC system was held about the input signal, an input signal is not restricted to this and can also adopt TV signal (for example, high definition TV including MUSE) method which consists of much scanning lines rather than these besides being PAL, an SECAM system, etc.

[0107] Next, the above-mentioned

electron source and the image formation equipment of ladder mold arrangement are explained using drawing 10 and drawing 11.

[0108] Drawing 10 is the mimetic diagram showing an example of the electron source of ladder mold arrangement. In drawing 10, 110 is an electron source substrate and 111 is an electron emission element. 112 is the common wiring D<sub>x1</sub>-D<sub>x10</sub> for connecting the electron emission element 111, and these are pulled out as an external terminal. Two or more electron emission elements 111 are arranged in the direction of X at juxtaposition at the substrate 110 top (this is called an element line). Two or more these element lines are arranged, and constitute the electron source. Each element line can be made to drive independently by impressing driver voltage between common wiring of each element line. That is, the voltage beyond an electron emission threshold is impressed to an element line to make it emit an electron beam, and the voltage below an electron emission threshold is impressed to an element line to make it emit an electron beam. The common wiring D<sub>x2</sub>-D<sub>x9</sub> located in each element space can also consider \*\* for D<sub>x2</sub>, D<sub>x3</sub> and D<sub>x4</sub>, D<sub>x5</sub> and D<sub>x6</sub>, and D<sub>x7</sub>, D<sub>x8</sub> and D<sub>x9</sub> as the same wiring of one, respectively.

[0109] Drawing 11 is the mimetic diagram showing an example of the panel

structure in image formation equipment equipped with the electron source of ladder mold arrangement. A opening for a grid electrode to pass 120 and for an electron pass 121, Dox1, or Doxm is the container outer edge child by whom a container outer edge child, G1, or Gn was connected with the grid electrode 120. 110 is the electron source substrate which considered common wiring of each element space as the same wiring. In drawing 11, the same sign as having given these drawings is given to the same part as the part shown in drawing 7 and drawing 10. The big difference between the image formation equipment shown here and the image formation equipment of the passive matrix arrangement shown in drawing 7 is whether to have the grid electrode 120 between the electron source substrate 110 and the face plate 86.

[0110] In drawing 11, the grid electrode 120 is formed between the substrate 110 and the face plate 86. The grid electrode 120 is for modulating the electron beam emitted from the electron emission element 111, and in order to make the electrode of the shape of a stripe established by intersecting perpendicularly with the element line of ladder mold arrangement pass an electron beam, corresponding to each element, the opening 121 circular one piece at a time is formed. The configuration or arrangement location of a grid electrode are not limited to what

was shown in drawing 11. For example, much passage openings can also be prepared in the shape of a mesh as a opening, and a grid electrode can also be prepared the perimeter and near the electron emission element.

[0111] The container outer edge child Dox1 thru/or Doxm and the grid container outer edge child G1 thru/or Gn are connected to non-illustrated a control circuit and an electric target.

[0112] With the image formation equipment of this example, the modulating signal for the image of one line is simultaneously impressed to a grid electrode train synchronizing with carrying out sequential actuation (scan) of the one every train of the element lines, and going. Thereby, the exposure to the fluorescent substance of each electron beam can be controlled, and it can display the image of one line at a time.

[0113] The image formation equipment of this invention explained above can be used also as image formation equipment as an optical printer constituted using the photosensitive drum besides indicating equipments, such as an indicating equipment of television broadcasting, a video conference system, and a computer, etc.

[0114]

[Example] Although a concrete example is given to below and this invention is explained to it, this invention is not limited to these examples and also

includes that by which the substitute and the design change of each element within the limits by which the object of this invention is attained were made.

[0115] The fundamental configuration of the electron emission element concerning [example 1] this example is the same as that of drawing 1. The manufacturing method of the electron emission element in this example is the same as that of drawing 2 fundamentally. Hereafter, order is explained for the manufacture method of the electron emission element in this example later on using drawing 1 and drawing 2.

[0116] The element electrodes 2 and 3 which fully consist this of Pt on this base 1 after washing with an organic solvent were formed, using a quartz-glass base as a process-a base 1 (drawing 2 (a)). The gap L of an element electrode is [ 500 micrometers and the thickness of those of the width of face W of 20 micrometers and an element electrode ] 1000A.

[0117] It is chemical formula  $(CH_3)_3SiOCH_2CH_3$  about Process -b, next the glass base in which the element electrodes 2 and 3 were formed. Hydrophobing processing was carried out by the trimethyl ethoxy silane expressed.

[0118] First, the steam of a trimethyl ethoxy silane was made to adhere to the coat forming face of a glass base. Then, in order to raise the stability of the formed coat, 110 degrees C and heat-treatment for 10 minutes were performed. With this

heating, Si in a trimethyl ethoxy silane and Si in a glass front face join together with the gestalt of (Si-O-Si) (siloxane association), and an alkyl silane fixes firmly to the coat forming face on the front face of glass. The coat equipped with waterproofed characteristics is formed by the above method.

[0119] It is thought like the formation fault of this coat that the following reactions are advancing. That is, as shown in drawing 12, the ethoxy radical which is a hydrolysis radical in a trimethyl ethoxy silane is hydrolyzed by the moisture in atmospheric air, or the water of adsorption of glass, and a silanol group (-SiOH) generates to a trimethyl ethoxy silane side.

[0120] And dehydration condensation occurs between the silanol groups by the side of the coat forming face of a glass base, and as shown in drawing 13, Si in a trimethyl ethoxy silane and Si in the coat forming face of a glass base carry out siloxane association.

[0121] Moreover, it does not have a part combinable with the silanol group which the trimethyl ethoxy silane hydrolyzed and generated in an element electrode surface, but there is almost nothing that adheres without building a chemical bond, since it does not become more than a trimer even if silane coupling agents carry out a polymerization, since it is the silane coupling agent in which only one does not have a hydrolysis radical further,

and it is thought that a silane layer is not formed on an element electrode.

[0122] Next, in this example, the aqueous solution made to dissolve a tetra-monoethanolamine-palladium acetic acid ( $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4\text{CH}_3\text{COO}$ ) in the aqueous solution which dissolved 0.05% of weight concentration and 2-propanol for polyvinyl alcohol 15% of weight concentration as a conductive film formation material so that palladium weight concentration may become about 0.15% was used.

[0123] The ink jet equipment (bubble-jet printer [ by Canon, Inc. ] head BC-01 activity) of Bubble Jet gave the drop of the above-mentioned aqueous solution to the part same 4 times so that the element electrodes 2 and 3 on a quartz-glass base might be straddled ( drawing 2 (b)). At this time, the configuration of the drop on a base did not spread and was good. [ of stability and repeatability ]

[0124] It calcinated for 20 minutes at Process c, next 350 degrees C, and the conductive film 4 was formed ( drawing 2 (c)). The element number produced at this time was ten elements, as a result of measuring each thickness with an atomic force microscope, it was an average of 15nm, and the variation for ten elements was 5%. Moreover, the diameter of a dot was an average of 90 micrometers, and the variation for ten elements was 3%. Furthermore, element inter-electrode

resistance was an average of 2.6komega, and the variation for ten elements was \*\*100ohms. Moreover, when the initial-contact angle on a drop and the front face of glass was measured with the contact angle measuring instrument (consonance interface science, CA-X), it was 40 degrees.

[0125] The element which is more than process-d, and was made and created was installed in the vacuum housing 55 of the vacuum processor of drawing 4 . It exhausted to the degree of vacuum of  $1.3 \times 10^{-6}$  Pa with the vacuum pump. This vacuum processor not only can perform a foaming process, an activation process, and a stabilization process, but has the function as measurement assessment equipment. The whole vacuum housing 55 which arranged the base can be heated to 350 degrees C at a heater.

[0126] The foaming process was given within this vacuum housing 55. The crack was formed in the part of the conductive film 4 when energized between the element electrode 2 and 3. The voltage waveform of energization foaming is pulse shape, and impressed the voltage pulse to which a pulse height value is made to increase from 0V at 0.1V step. The pulse width and pulse separation of a voltage waveform were made into the square wave of 1msec. and 10msec., respectively. Termination of energization foaming processing was

considered as the time of the resistance of a conductive film amounting to 1 M omega or more.

[0127] The foaming wave used for drawing 14 by this example is shown. In addition, in the element electrodes 2 and 3, voltage is impressed by making another side into a high potential side, using one electrode as low voltage.

[0128] The activation process was performed for the element which finished process-e foaming. The activation process repeated the impression of the pulse of a square wave which did  $1.3 \times 10^{-3}$  Pa installation of acetone gas into the vacuum housing 55, and was made into pulse height value 15V, pulse width 1msec., and pulse-separation 10msec. for 20 minutes.

[0129] The pulse shape used for drawing 15 at the activation process is shown. In this example, it impressed so that low and high potential might interchange for every pulse separation by turns to the element electrodes 2 and 3.

[0130] Process f, then a stabilization process were performed. The vacuum housing 55 whole was heated at 250 degrees C, and the organic substance molecule which stuck to the vacuum housing wall or the electron emission element was exhausted. At this time, the degree of vacuum was  $1.3 \times 10$  to 6 Pa.

[0131] Then, the property of an electron emission element was measured with this degree of vacuum. The electron emission

characteristic of the electron emission element of this example was the average of ten elements, and were element current  $I_f = 2 \text{mA} \times 0.05 \text{mA}$  and emission current  $I_e = 3 \text{micro A} \times 0.05 \text{micro A}$ .

[0132] It is ink jet equipment (bubble-jet printer [ by Canon, Inc. ] head BC-01 activity) of Bubble Jet to element inter-electrode completely like an example 1 except using immediately after washing the quartz-glass base which does not carry out the [example 1 of comparison] hydrophobing processing. The drop was given to the part same about 4 times so that the element electrodes 2 and 3 on a quartz-glass base might be straddled, and ten elements were produced.

[0133] At this time, the drop spread in the element inter-electrode glass front face besides the desired location. As a result of measuring the thickness after baking with an atomic force microscope, when ten thickness was averaged, it was 4nm, and was 1/2 or less [ of an example 1 ]. Moreover, the variation in ten thickness was 38%. Further element inter-electrode resistance was an average of 13komega, and the variation for ten elements was  $\times 5 \text{kohm}$ . When the initial-contact angle on a drop and the front face of glass was measured with the contact angle measuring instrument (consonance interface science, CA-X), it was 6 degrees. These results are combined with the result of an example 1,

and are shown in a table 1.

[0134]

[A table 1]

[0135] Thus, by carrying out hydrophobing processing of the glass front face of a base, the contact angle on a drop and the front face of glass of a base is controllable at 20-50 degrees, the difference of the surface energy of a glass front face and an element electrode can be contracted, the flare of a drop can be controlled, and the electric conduction thin film for electron emission section formation with the small sufficient stability and repeatability of the variation in thickness can be produced.

[0136] The electron emission element of the type shown in drawing 1 as an electron emission element was created like the [example 2] example 1. Drawing 1 (a) shows the plan of this electron emission element, and drawing 1 (b) shows the drawing of longitudinal section. In drawing 1, the element electrode of a couple for 1 to impress a substrate to an element and for 2 and 3 impress voltage and 4 show a conductive film, and 5 shows the electron emission section. In addition, L in drawing expresses the element electrode spacing of the element electrodes 2 and 3, and W expresses element electrode length.

[0137] The creation method of the electron emission element of this example is described using drawing 2.

[0138] The element electrodes 2 and 3

which fully consist this of Pt on a base side after washing with an organic solvent were formed, using a quartz-glass base as a process-a base 1 (drawing 2 (a)). 20 micrometers and element electrode length W made to 500 micrometers, and the element electrode spacing L made the thickness 1000Å.

[0139] Hydrophobing processing of Process -b, next the glass base in which the element electrodes 2 and 3 were formed was carried out by the trimethylchlorosilane expressed with chemical formula  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ .

[0140] The drop was given completely like the process-c example 1, and the electron emission element was produced like the example 1.

[0141] Consequently, since the hydrolysis radical was chlorine, reactivity of trimethylchlorosilane was high and it was able to be managed with the processing time shorter than an example 1. Moreover, the dot configuration of a drop was stabilized without similarly spreading in addition to a desired location, and the repeatability of the configuration was also good, and it was small. [ of the variation in the thickness between elements and the variation of the diameter of a dot ]

[0142] [Example 3] this example is an example which created image formation equipment.

[0143] Some plans of an electron source are shown in drawing 16 (a). Moreover,

drawing of longitudinal section of some electron emission elements is shown in drawing 16 (b). As for a conductive film and 162,163, in drawing 16, the direction wiring of a train corresponding to Dy1-Dyn of drawing 6 in the line writing direction wiring corresponding to Dx1-Dxm of drawing 6 in 168 corresponding to a base in 161 and 169 and 164 are [ an element electrode and 167 ] layer insulation layers. It was referred to as m= 150 and n= 450 in this example.

[0144] Although the image formation equipment of this example was the same as that of drawing 7, the base of an electron source was used as it was as a rear plate.

[0145] Next, the manufacture method is concretely explained according to the order of a process.

[0146] The element electrode 162,163 was created with offset printing on the defecated process-a blue sheet glass base 161. The element electrode spacing L set width of face W of 20 micrometers and an element electrode to 125 micrometers.

[0147] Furthermore, the train wiring 169 was created with screen printing. Next, the layer insulation layer 167 with a thickness of 1.0 micrometers was created with screen printing. Furthermore, the line wiring 168 was printed.

[0148] Hydrophobing processing of the base formed by process-a by the same method as an example 1 was carried out

using the process-b trimethyl ethoxy silane.

[0149] The aqueous solution made to dissolve a tetra-monoethanolamine palladium acetic acid ( $\text{Pd}(\text{NH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{OH})_4 \cdot 2 (\text{CH}_3 \text{COO})$ ) in the aqueous solution which dissolved 0.05% of weight concentration and 2-propanol for process-c polyvinyl alcohol 15% of weight concentration so that palladium weight concentration may become about 0.15% was used. The ink jet equipment (bubble-jet printer [ by Canon, Inc. ] head BC- 01 activity) of Bubble Jet gave the drop of the above-mentioned aqueous solution to the part same 4 times so that the element electrodes 2 and 3 on a glass base might be straddled.

[0150] Process -d, next the face plate were formed. The face plate was considered as the fluorescent screen by which the fluorescent substance has been arranged at the inner surface of a glass base, and the configuration in which the metal back was formed. The array of a fluorescent substance prepared the black stripe between each fluorescent substance of a three-primary-colors fluorescent substance. The material which uses the graphite usually used as a principal component as a material of a black stripe was used. Each of these was formed with screen printing.

[0151] The face plate was sealed through the housing by having used as the rear plate the electron source base formed by

process-e process-a-c, and the envelope (display panel) was constituted. a housing -- beforehand -- a connoisseur -- the exhaust pipe used for exhaust air was pasted up.

[0152] Foaming was performed for every line by the manufacturing installation which can supply voltage for the inside of a process-f envelope to each electron emission element up to  $1.3 \times 10^{-5}$  Pa from each wiring Dx1-Dxm after exhaust air, and Dy1-Dyn. The conditions of foaming are the same as an example 1.

[0153] process-g -- the acetone was again introduced for the inside of an envelope from the exhaust pipe to  $1.3 \times 10^{-3}$  Pa after exhaust air up to  $1.3 \times 10^{-5}$  Pa, and by each wiring Dx1-Dxm and the manufacturing installation which can supply voltage to each electron emission element from Dy1-Dyn, voltage was impressed so that a \*\*\*\* scan might be impressed to the same pulse voltage as an example 1 by each electron emission element, and the activation process was performed. The activation process was ended, when the voltage for [ each / line ] 25 minutes was impressed and element current was set to 3mA on an average also with each line.

[0154] Process - After fully performing exhaust air from h, then an exhaust pipe, it exhausted heating the whole envelope at 250 degrees C for 3 hours. The flash plate of the getter was carried out to the last, and the exhaust pipe was closed.

[0155] The actuation circuit for performing a television display based on the TV signal of NTSC system as shown in the display panel constituted using the electron source of the passive-matrix array created as mentioned above at drawing 9 was connected.

[0156] The display panel 101 is connected with the external electrical circuit through a terminal Dox1 - Doxm, a terminal Doy1 - Doyn, and a secondary terminal 87. The scan signal for carrying out party [ every ] (n elements) sequential actuation of the electron emission elements by which matrix wiring was carried out is impressed at a terminal Dox1 - Doxm to the electron source established in the display panel, i.e., the letter of a matrix of a m line n train.

[0157] The modulating signal for controlling the output electron beam of each element a party's electron emission element chosen by said scan signal is impressed to a terminal Doy1 - Doyn. Although the direct current voltage of 10kV is supplied to a secondary terminal 87 from direct current voltage supply Va, this is the acceleration voltage for giving sufficient energy exciting a fluorescent substance to the electron beam emitted from an electron emission element.

[0158] In the above configurations, by impressing a scan signal and a modulating signal to each electron emission element through a terminal Dox1 - Doxm, and Doy1 - Doyn, carried

out electron emission, impressed the high voltage of several kV or more to the metal back through the secondary terminal 87, accelerated the electron beam, it was made to collide with a fluorescent screen, and the image was displayed by making light excite and emit.

[0159] Consequently, there was little variation in brightness and it was able to express the bright high-definition image as the image formation equipment of this example.

[0160]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, by carrying out hydrophobing processing of the glass base front face where a drop contacts, the difference of the surface energy of a glass base front face and an element electrode is shortened, the flare of the drop of the aqueous solution containing a conductive film formation material is controlled, and a conductive film with sufficient stability and repeatability with the still smaller variation in thickness can be produced.

[0161] Moreover, since patterning for forming a conductive film etc. is unnecessary while becoming possible to acquire the uniform electron emission characteristic and obtaining a good electron emission element, an electron source, a display panel, and image formation equipment, even when producing many electron emission elements over a large area, simplification

of a manufacturing process and reduction of a manufacturing cost can also be aimed at.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the mimetic diagram showing an example of the electron emission element concerning this invention.

[Drawing 2] It is drawing for explaining the manufacture method of the electron emission element of this invention.

[Drawing 3] It is the mimetic diagram showing an example of the voltage waveform in energization processing employable on the occasion of manufacture of the electron emission element of this invention.

[Drawing 4] It is the outline block diagram showing an example of the vacuum processor (measurement assessment equipment) which can be used for manufacture of the electron emission element of this invention.

[Drawing 5] It is drawing showing the electron emission characteristic of the electron emission element of this invention.

[Drawing 6] It is the mimetic diagram showing an example of the electron source of passive-matrix arrangement of this invention.

[Drawing 7] It is the mimetic diagram

showing an example of the display panel of the image formation equipment of this invention.

[Drawing 8] It is the mimetic diagram showing an example of the fluorescent screen in a display panel.

[Drawing 9] It is the block diagram showing an example of the actuation circuit for displaying on the image formation equipment of this invention according to the TV signal of NTSC system.

[Drawing 10] It is the mimetic diagram showing an example of the electron source of ladder mold arrangement of this invention.

[Drawing 11] It is the mimetic diagram showing an example of the display panel of the image formation equipment of this invention.

[Drawing 12] It is drawing showing the hydrolysis reaction of a trimethyl ethoxy silane.

[Drawing 13] A trimethyl ethoxy silane is drawing showing signs that it has fixed on the glass front face.

[Drawing 14] It is drawing showing the energization foaming wave used in the example 1.

[Drawing 15] It is drawing showing the pulse shape used at the activation process of an example 1.

[Drawing 16] It is the mimetic diagram showing a part of electron source in an example 3.

[Drawing 17] It is the mimetic diagram of

the surface conduction mold electron emission element of the conventional example.

[Description of Notations]

1 Base

2 Three Element electrode

4 Conductive Film

5 Electron Emission Section

50 Element Current If Ammeter for Measuring

51 It is Element Voltage  $V_f$  to Electron Emission Element. Power Supply for Impressing

52 Emission Current  $I_e$  Emitted from Electron Emission Section 5 Ammeter for Measuring

53 High Voltage Power Supply for Impressing Voltage to Anode Electrode

54 Anode Electrode for Catching Electron Emitted from Electron Emission Section

5

55 Vacuum Housing

56 Exhaust Air Pump

71 Electron Source Base

72 The Direction Wiring of X

73 The Direction Wiring of Y

74 Electron Emission Element

75 Connection

81 Rear Plate

82 Housing

83 Glass Substrate

84 Fluorescent Screen

85 Metal Back

86 Face Plate

87 Secondary Terminal

88 Envelope

91 Black Electric Conduction Material  
92 Fluorescent Substance  
101 Display Panel  
102 Scanning Circuit  
103 Control Circuit  
104 Shift Register  
105 Line Memory  
106 Synchronizing Signal Separation  
Circuit  
107 Modulating-Signal Generator  
V<sub>x</sub>, V<sub>a</sub> Direct current voltage supply  
110 Electron Source Base  
111 Electron Emission Element  
112 Common Wiring for Wiring Electron  
Emission Element  
120 Grid Electrode  
121 Opening for Electron to Pass  
161 Base  
162,163 Element electrode  
164 Conductive Film  
167 Layer Insulation Layer  
168 Line Writing Direction Wiring  
169 The Direction Wiring of Train

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-182513

(P2000-182513A)

(43)公開日 平成12年6月30日(2000.6.30)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

キーワード(参考)

H 0 1 J 9/02  
1/316  
31/12

H 0 1 J 9/02  
1/30  
31/12

E 5 C 0 3 6  
E  
C

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 18 頁)

(21)出願番号 特願平10-357143

(22)出願日 平成10年12月16日(1998. 12. 16)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 手島 隆行

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 三道 和宏

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74)代理人 100096828

弁理士 渡辺 敏介 (外1名)

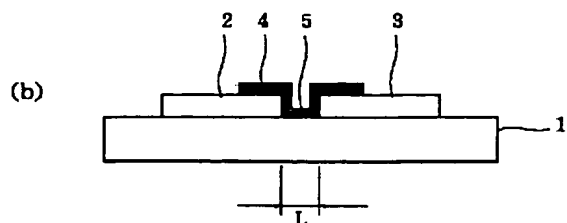
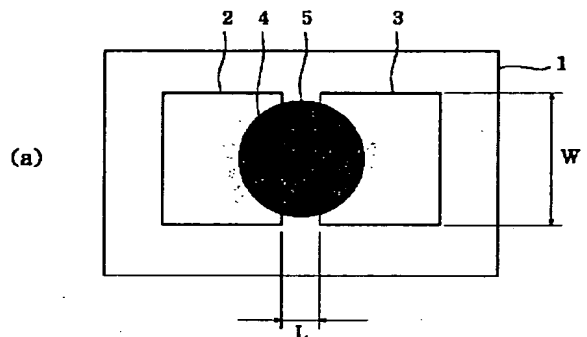
Fターム(参考) 5C036 EE01 EE14 EF01 EF06 EF09  
EG12 EH08 EH26

(54)【発明の名称】 電子放出素子、電子源、画像形成装置及びそれらの製造方法

(57)【要約】

【課題】 導電性膜形成材料を含む水溶液の液滴を基体に部分的に付与する工程において、液滴が所定の位置より拡がり、安定性、再現性の良い電子放出特性が得られなくなる不都合を防ぎ、電子放出特性が良好な電子放出素子、並びにそれを用いた電子源、画像形成装置の製造方法を提供する。

【解決手段】 ガラス基体1上に一対の素子電極2, 3を形成する工程と、素子電極2, 3間に導電性膜形成材料を含む溶液の液滴を付与する工程と、付与した液滴を加熱焼成して導電性膜4を形成する工程と、導電性膜4に電子放出部5を形成するフォーミング工程とを有する電子放出素子の製造方法であって、上記液滴付与工程の前に、疎水化処理剤が選択的にガラス基体1表面のシラノール基と結合して疎水性表面を形成し、液滴との接触角を20°～50°に制御する疎水化処理工程を行う。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体上に一对の素子電極を形成する工程と、  
素子電極間に導電性膜形成用材料を含む溶液の液滴を付与する工程と、  
付与した液滴を加熱焼成して導電性膜を形成する工程と、

導電性膜に電子放出部を形成するフォーミング工程とを有する電子放出素子の製造方法であって、

上記液滴付与工程の前に、液滴と接触する基体表面を疎水化处理して疎水性表面を形成する工程を有し、該疎水化处理工程において、疎水化处理剤が選択的に基体表面のシラノール基と結合して疎水性表面を形成し、液滴との接触角を  $20 \sim 50^\circ$  に制御することを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項 2】 疎水化处理剤として、加水分解基を一つのみ有するシランカップリング剤を用いることを特徴とする請求項 1 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 3】 疎水化处理剤として、加水分解基を一つのみ有するシランカップリング剤を用い、基体表面上に完全な或いは不完全なシラン単層を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 4】 液滴付与工程が、インクジェット方式の液滴付与装置により行われることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項 5】 インクジェット方式が、バブルジェット方式またはピエゾ素子方式であることを特徴とする請求項 4 に記載の電子放出素子の製造方法

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の方法で製造されたことを特徴とする電子放出素子。

【請求項 7】 電子放出素子が、表面伝導型電子放出素子であることを特徴とする請求項 6 に記載の電子放出素子。

【請求項 8】 入力信号に応じて電子を放出する電子源であって、基体上に、請求項 6 又は 7 に記載の電子放出素子を複数配置したことを特徴とする電子源。

【請求項 9】 前記複数の電子放出素子が、マトリクス状に配線されていることを特徴とする請求項 8 に記載の電子源。

【請求項 10】 前記複数の電子放出素子が、梯子状に配線されていることを特徴とする請求項 8 に記載の電子源。

【請求項 11】 請求項 8 ～ 10 のいずれかに記載の電子源を製造する方法であって、複数の電子放出素子を請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の方法により製造することを特徴とする電子源の製造方法。

【請求項 12】 入力信号に基づいて画像を形成する装置であって、少なくとも、請求項 8 ～ 10 のいずれかに記載の電子源と、該電子源から放出される電子線の照射により画像を形成する画像形成部材とを有することを特

徴とする画像形成装置。

【請求項 13】 請求項 12 に記載の画像形成装置を製造する方法であって、電子源を請求項 11 に記載の方法により製造することを特徴とする画像形成装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子放出素子、該電子放出素子を多数個配置してなる電子源、該電子源を用いて構成した表示装置や露光装置等の画像形成装置、及びそれらの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電子放出素子には大別して熱電子放出素子と冷陰極電子放出素子の 2 種類が知られている。冷陰極電子放出素子には電界放出型（以下、「FE 型」と称す。）、金属／絶縁層／金属型（以下、「MIM 型」と称す。）や表面伝導型電子放出素子等が有る。

【0003】FE 型の例としては、W. P. Dyke and W. W. Dolan, "Field Emission", *Advance in Electron Physics*, 8, 89 (1956) あるいは C. A. Spindt, "Physical Properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones", *J. Appl. Phys.*, 47, 5248 (1976) 等に開示されたものが知られている。

【0004】MIM 型の例としては、C. A. Mead, "Operation of Tunnel-Emission Devices", *J. Appl. Phys.*, 32, 646 (1961) 等に開示されたものが知られている。

【0005】表面伝導型電子放出素子の例としては、M. I. Elinson, *Radio Eng. Electron Phys.*, 10, 1290 (1965) 等に開示されたものがある。

【0006】表面伝導型電子放出素子は、絶縁性基板上に形成された小面積の薄膜に、膜面に平行に電流を流すことにより、電子放出が生ずる現象を利用するものである。この表面伝導型電子放出素子としては、前記エリンソン等による  $\text{SnO}_2$  薄膜を用いたもの、Au 薄膜によるもの [G. Dittmer: "Thin Solid Films", 9, 317 (1972)]、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  薄膜によるもの [M. Hartwell and C. G. Fonstad: "IEEE Trans. ED Conf.", 519 (1975)]、カーボン薄膜によるもの [荒木久 他: 真空、第 26 巻、第 1 号、22 頁 (1983)] 等が報告されている。

【0007】これらの表面伝導型電子放出素子の典型的

な例として、前述のM、ハートウエルの素子構成を図17に模式的に示す。同図において1は基板である。4は導電性膜で、H型形状のパターンに形成された金属酸化物薄膜等からなり、後述の通電フォーミングと呼ばれる通電処理により電子放出部5が形成される。尚、図中の素子電極間隔Lは、0.5~1mm、W'は、0.1mmで設定されている。

【0008】これらの表面伝導型電子放出素子においては、電子放出を行う前に導電性膜4を予め通電フォーミングと呼ばれる通電処理によって電子放出部5を形成するのが一般的である。即ち、通電フォーミングとは、前記導電性膜4の両端に電圧を印加通電し、導電性膜4を局所的に破壊、変形もしくは変質させて構造を変化させ、電気的に高抵抗な状態の電子放出部5を形成する処理である。尚、電子放出部5では導電性膜4の一部に亀裂が発生しており、その亀裂付近から電子放出が行われる。

【0009】上述の表面伝導型電子放出素子は、構造が単純であることから、大面積に亘って多数素子を配列形成できる利点がある。そこで、この特徴を活かすための種々の応用が研究されている。例えば、荷電ビーム源、表示装置等の画像形成装置への利用が挙げられる。

【0010】従来、多数の表面伝導型電子放出素子を配列形成した例としては、並列に表面伝導型電子放出素子を配列し、個々の表面伝導型電子放出素子の両端（両素子電極）を配線（共通配線とも呼ぶ）にて夫々結線した行を多数行配列（梯子型配置とも呼ぶ）した電子源が挙げられる（例えば、特開昭64-31332号公報、特開平1-283749号公報、同2-257552号公報）。

【0011】また、特に表示装置においては、液晶を用いた表示装置と同様の平板型表示装置とすることが可能で、しかもバックライトが不要な自発光型の表示装置として、表面伝導型電子放出素子を多数配置した電子源と、この電子源からの電子線の照射により可視光を発光する蛍光体とを組み合わせた表示装置が提案されている（アメリカ特許第5066883号明細書）。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】表面伝導型電子放出素子の製造方法において、大面積に有利な製造方法として、真空を用いたスパッタ法や蒸着法によらず、導電性膜を形成する方法が提案されている。その一例は、導電性膜形成材料を含む溶液をスピナーによって基体上に塗布後、所望の形状にパターンニングし、有機金属を熱分解して導電性膜を得る電子放出素子の製造方法である。

【0013】さらに、特開平8-171850号公報には、導電性膜を所望の形状に形成するパターンニング工程において、リソグラフィ法を用いず、バブルジェット法やピエゾジェット法等のインクジェット法によって、基体上に導電性膜形成材料を含む溶液の液滴を付与し、

所望の形状の導電性膜を形成する製造方法が提案されている。

【0014】このインクジェット方式より導電性膜形成材料を含む溶液の液滴を基板上のガラス表面と素子電極上とに跨って付与する方法においては、ガラス表面と液滴との接触角が素子電極と液滴との接触角より小さいため、付与した液滴がガラス表面上において所定の位置以外に拡がり、良好な電子放出特性が得られない場合があった。

10 【0015】本発明の目的は、上記問題に鑑み、電子放出特性の良好な電子放出素子、及びそれを用いた電子源、画像形成装置、並びにそれらの製造方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成すべく成された本発明の構成は、以下の通りである。

【0017】即ち、本発明の第一は、基体上に一对の素子電極を形成する工程と、素子電極間に導電性膜形成用材料を含む溶液の液滴を付与する工程と、付与した液滴を加熱焼成して導電性膜を形成する工程と、導電性膜に電子放出部を形成するフォーミング工程とを有する電子放出素子の製造方法であって、上記液滴付与工程の前に、液滴と接触する基体表面を疎水化処理して疎水性表面を形成する工程を有し、該疎水化処理工程において、疎水化処理剤が選択的に基体表面のシラノール基と結合して疎水性表面を形成し、液滴との接触角を20~50°に制御することを特徴とする電子放出素子の製造方法にある。

【0018】また、本発明の第二は、上記本発明の第一の方法により製造されることを特徴とする電子放出素子にある。

【0019】また、本発明の第三は、入力信号に応じて電子を放出する電子源であって、基体上に、上記本発明の第二の電子放出素子を複数配置したことを特徴とする電子源にある。

【0020】また、本発明の第四は、上記本発明の第三の電子源を製造する方法であって、複数個の電子放出素子を上記本発明の第一の方法により製造することを特徴とする電子源の製造方法にある。

40 【0021】また、本発明の第五は、入力信号に基づいて画像を形成する装置であって、少なくとも、上記本発明の第三の電子源と、該電子源から放出される電子線の照射により画像を形成する画像形成部材とを有することを特徴とする画像形成装置にある。

【0022】さらに、本発明の第六は、上記本発明の第五の画像形成装置を製造する方法であって、電子源を上記本発明の第四の方法により製造することを特徴とする画像形成装置の製造方法にある。

50 【0023】本発明の疎水化処理に用いられる材料は、加水分解基を一つのみ有する親水性のシランカップリン

一般的な導体材料を用いることができ、例えばNi、Cr、Au、Mo、W、Pt、Ti、Al、Cu、Pd等の金属或は合金及びPd、Ag、Au、RuO<sub>2</sub>、Pd-Ag等の金属或は金属酸化物とガラス等から構成される印刷導体、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>等の透明導電体及びポリシリコン等の半導体導体材料等から適宜選択される。

【0032】素子電極間隔 $L$ 、素子電極長さ $W$ 、導電性膜4の形状等は、応用される形態等を考慮して設計される。素子電極間隔 $L$ は、好ましくは、数百nmから数百 $\mu m$ の範囲とすることができ、より好ましくは、素子電極間に印加する電圧等を考慮して数 $\mu m$ から数十 $\mu m$ の範囲とすることができる。素子電極長さ $W$ は、電極の抵抗値、電子放出特性を考慮して、数 $\mu m$ から数百 $\mu m$ の範囲とすることができる。素子電極2、3の膜厚 $d$ は、数十nmから数 $\mu m$ の範囲とすることができる。

【００３３】尚、図１に示した構成とは別に、基板１上に、導電性膜４、素子電極２、３の順に形成した構成とすることもできる。また、製法によっては、対向する素子電極２、３間の全てが電子放出部として機能する場合もある。

【0034】導電性膜4には、良好な電子放出特性を得るために、微粒子で構成された微粒子膜を用いるのが好ましい。その膜厚は、素子電極2、3へのステップカバレッジ、素子電極2、3間の抵抗値等を考慮して適宜設定されるが、通常は、数Å～数百nmの範囲とするのが好ましく、より好ましくは1nm～50nmの範囲とするのが良い。その抵抗値は、 $R_s$ が $10^2 \Omega/\square$ から $10^7 \Omega/\square$ の値であるのが好ましい。なお、 $R_s$ は、幅が $w$ で長さが1の薄膜の長さ方向に測定した抵抗 $R$ を、 $R=R_s(1/w)$ と置いたときに現れる値である。

【0035】導電性膜4を構成する材料としては、例えばPd、Pt、Ru、Ag、Au、Ti、In、Cu、Cr、Fe、Zn、Sn、Ta、W、Pb等の金属、PdO、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化物導電体、HfB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub>、LaB<sub>6</sub>、CeB<sub>6</sub>、YB<sub>4</sub>、Gd<sub>2</sub>B<sub>4</sub>等の硼化物、TiC、ZrC、HfC、TaC、SiC、WC等の炭化物、TiN、ZrN、HfN等の窒化物、Si、Ge等の半導体、カーボン等が挙げられる。

【0036】ここで述べる微粒子膜とは、複数の微粒子が集合した膜であり、その微細構造は、微粒子が個々に分散配置した状態あるいは微粒子が互いに隣接、あるいは重なり合った状態（いくつかの微粒子が集合し、全体として島状構造を形成している場合も含む）をとっている。微粒子の粒径は、数Åから数千Åの範囲、好ましくは10Åから200Åの範囲である。

【0037】電子放出部5は、導電性膜4の一部に形成された高抵抗の亀裂により構成され、導電性膜4の膜厚、膜質、材料及び後述する通電フォーミング等の手法

厚、膜質、材料及び後述する通電フォーミング等の手法

厚、膜質、材料及び後述する通電フォーミング等の手法

厚、膜質、材料及び後述する通電フォーミング等の手法

に依存したものとなる。電子放出部 5 の内部には、数 Å から数十 nm の範囲の粒径の導電性微粒子が存在する場合もある。この導電性微粒子は、導電性膜 4 を構成する材料の元素の一部、あるいは全ての元素を含有するものとなる。また、電子放出部 5 及びその近傍の導電性膜 4 には、後述の活性化工程によって形成される炭素あるいは炭素化合物を有することもできる。

【0038】本発明の電子放出素子の製造方法としては様々な方法があるが、その一例を図 2 に基づいて説明する。尚、図 2 においても図 1 に示した部位と同じ部位には図 1 に付した符号と同一の符号を付している。

【0039】工程-1：素子電極の形成工程

基体 1 を洗剤、純水及び有機溶剤等を用いて十分に洗浄し、真空蒸着法、スパッタ法等により素子電極材料を堆積後、例えばフォトリソグラフィ技術を用いて基体 1 上に素子電極 2 及び 3 を形成する（図 2 (a)）。

【0040】工程-2：基体のガラス表面にシラン層を形成する工程

基板表面にシラン層を形成するため、加水分解基一つのみを有するシランカップリング剤の蒸気をガラス表面に均一に付着させる。付着の方法は、上記の方法のみでなく、エタノール等の有機溶媒で希釈した溶液に浸漬、あるいは吹き付け塗布のいずれの方法でもよい。

【0041】その後、シランカップリング剤の付着した基体を加熱処理あるいは放置して、(Si-O-Si) の形でガラス表面のケイ素 (Si) と結合させ、ガラス表面に強固に固着して親水性を備えた被膜を形成する。

【0042】これにより、導電性膜形成材料を含む溶液の液滴を基体に部分的に付与する工程において、液滴が所定の位置以外に拡がってしまい、また液滴の拡がりにより焼成後の膜厚が薄くなって安定性・再現性の良い電子放出特性が得られなくなるなどの不都合を防止することができる。

【0043】工程-3：導電性膜形成材料を含む溶液を基体に付与する工程

導電性膜形成材料を含む溶液の液滴をバブルジェット法やピエゾジェット法と呼ばれるインクジェット法によって、各素子電極及び素子電極間に付与する（図 2 (b)）。

【0044】工程-4：導電性膜形成材料を含む溶液を熱分解し、導電性膜を形成する工程

工程-3 で基体上に付与された液滴は、基体を焼成炉やホットプレート上に導入することにより、大気中等の雰囲気において熱分解され、金属あるいは金属酸化物となる。こうして、微粒子形態の導電性膜が形成される（図 2 (c)）。

【0045】工程-5：通電フォーミング工程

次に、フォーミングと呼ばれる通電処理を施す。素子電極 2、3 間に通電を行うと、導電性膜 4 の部位に電子放出部 5 が形成される（図 2 (d)）。フォーミング工程

においては、瞬間的に導電性膜 4 の一部に局所的に熱エネルギーが集中し、その部位に構造の変化した電子放出部 5 が形成される。

【0046】通電フォーミングの電圧波形の例を図 3 に示す。電圧波形は、特にパルス波形が好ましい。これにはパルス波高値を定電圧としたパルスを連続的に印加する図 3 (a) に示した手法と、パルス波高値を増加させながらパルスを印加する図 3 (b) に示した手法がある。

【0047】まず、パルス波高値を定電圧とした場合について図 3 (a) で説明する。図 3 (a) における  $T_1$  及び  $T_2$  は電圧波形のパルス幅とパルス間隔である。三角波の波高値（ピーク電圧）は、電子放出素子の形態に応じて適宜選択される。このような条件のもと、例えば、数秒から数十分間電圧を印加する。パルス波形は、三角波に限定されるものではなく、矩形波等の所望の波形を採用することができる。

【0048】次に、パルス波高値を増加させながら電圧パルスを印加する場合について図 3 (b) で説明する。図 3 (b) における  $T_1$  及び  $T_2$  は、図 3 (a) に示したのと同様とすることができる。三角波の波高値（ピーク電圧）は、例えば 0.1 V ステップ程度づつ、増加させることができる。

【0049】通電フォーミング処理の終了は、パルス間隔  $T_2$  中に、導電性膜 4 を局所的に破壊、変形しない程度の電圧を印加し、電流を測定して検知することができる。例えば 0.1 V 程度の電圧印加により流れる電流を測定し、抵抗値を求めて、1 MΩ 以上の抵抗を示した時、通電フォーミングを終了させる。

【0050】フォーミング処理以降の電気的処理は、例えば図 4 に示すような真空処理装置内で行うことができる。この真空処理装置は測定評価装置としての機能をも兼ね備えている。図 4 においても、図 1 に示した部位と同じ部位には図 1 に付した符号と同一の符号を付している。

【0051】図 4 において、55 は真空容器であり、56 は排気ポンプである。真空容器 55 内には電子放出素子が配されている。また、51 は電子放出素子に素子電圧  $V_f$  を印加するための電源、50 は素子電極 2、3 間を流れる素子電流  $I_f$  を測定するための電流計、54 は素子の電子放出部 5 より放出される放出電流  $I_e$  を捕捉するためのアノード電極、53 はアノード電極 54 に電圧を印加するための高圧電源、52 は電子放出部 5 より放出される放出電流  $I_e$  を測定するための電流計である。一例として、アノード電極 54 の電圧を 1 kV ~ 10 kV の範囲とし、アノード電極 54 と電子放出素子との距離  $H$  を 2 mm ~ 8 mm の範囲として測定を行うことができる。

【0052】真空容器 55 内には、不図示の真空計等の真空雰囲気下での測定に必要な機器が設けられていて、

所望の真空雰囲気下での測定評価を行えるようになって  
いる。

【0053】排気ポンプ56は、ターボポンプ、ロータリーポンプ等からなる通常の高真空装置系と、イオンポンプ等からなる超高真空装置系とにより構成されている。ここに示した電子放出素子基板を配した真空処理装置の全体は、不図示のヒーターにより加熱できる。

#### 【0054】工程-6：活性化工程

フォーミングを終えた素子に活性化工程と呼ばれる処理を施す。活性化工程は、例えば、有機物質のガスを含有する雰囲気下で、通電フォーミングと同様に、素子電極2、3間にパルスの印加を繰り返すことで行うことができ、この処理により、素子電流 $I_f$ 、放出電流 $I_e$ が、著しく変化するようになる。

【0055】活性化工程における有機物質のガスを含有する雰囲気は、例えば油拡散ポンプやロータリーポンプなどを用いて真空容器内を排気した場合に雰囲気内に残留する有機ガスを利用して形成することができる他、オイルを使用しないイオンポンプなどにより一旦十分に排気した真空中に適量有機物質のガスを導入することによっても得られる。このときの好ましい有機物質のガス圧は、前述の素子の形態、真空容器の形状や、有機物質の種類などにより異なるため、場合に応じ適宜設定される。適量有機物質としては、アルカン、アルケン、アルキンの脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類、フェノール、カルボン、スルホン酸等の有機酸類等を挙げることが出来、具体的には、メタン、エタン、プロパンなど $C_n H_{2n+2}$ で表される飽和炭化水素、エチレン、プロピレンなど $C_n H_{2n}$ 等の組成式で表される不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、メタノール、エタノール、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミン、エチルアミン、フェノール、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等が使用できる。

【0056】この処理により、雰囲気中に存在する有機物質から、通電フォーミング工程で形成した亀裂の内側に新たに炭素あるいは炭素化合物からなる亀裂が形成され、素子電流 $I_f$ 、放出電流 $I_e$ が、著しく変化するようになる。

【0057】炭素あるいは炭素化合物とは、例えばグラファイト（いわゆるHOPG、PG、GCを包含するもので、HOPGはほぼ完全なグラファイト結晶構造、PGは結晶粒が20nm程度で結晶構造がやや乱れたもの、GCは結晶粒が2nm程度になり結晶構造の乱れがさらに大きくなったものを指す。）、非晶質カーボン（アモルファスカーボン及び、アモルファスカーボンと前記グラファイトの微結晶の混合物を指す。）であり、その膜厚は、50nm以下の範囲とするのが好ましく、30nm以下の範囲とすることがより好ましい。

【0058】活性化工程の終了判定は、素子電流 $I_f$ と

放出電流 $I_e$ を測定しながら、適宜行うことができる。

#### 【0059】工程-7：安定化工程

このような工程を経て得られた電子放出素子は、安定化工程を行うことが好ましい。この工程は、真空容器内の有機物質を排気する工程である。真空容器を排気する真空排気装置は、装置から発生するオイルが素子の特性に影響を与えないように、オイルを使用しないものを用いるのが好ましい。具体的には、ソープションポンプ、イオンポンプ等の真空排気装置を挙げることが出来る。

【0060】真空容器内の有機成分の分圧は、上記炭素あるいは炭素化合物がほぼ新たに堆積しない分圧で $1.3 \times 10^{-6}$ Pa以下が好ましく、さらには $1.3 \times 10^{-8}$ Pa以下が特に好ましい。さらに真空容器内を排気するときには、真空容器全体を加熱して、真空容器内壁や、電子放出素子に吸着した有機物質分子を排気しやすくするのが好ましい。このときの加熱条件は、80~250℃好ましくは150℃以上で、できるだけ長時間処理するのが望ましいが、特にこの条件に限るものではなく、真空容器の大きさや形状、電子放出素子の構成などの諸条件により適宜選ばれる条件により行う。真空容器内の圧力は極力低くすることが必要で、 $1.3 \times 10^{-5}$ Pa以下が好ましく、さらには $1.3 \times 10^{-6}$ Pa以下が特に好ましい。

【0061】安定化工程を行った後の、駆動時の雰囲気は、上記安定化処理終了時の雰囲気を維持するのが好ましいが、これに限るものではなく、有機物質が十分除去されていれば、圧力自体は多少上昇しても十分安定な特性を維持することが出来る。このような真空雰囲気を採用することにより、新たな炭素あるいは炭素化合物の堆積を抑制でき、結果として素子電流 $I_f$ 、放出電流 $I_e$ が、安定する。

【0062】上述した工程を経て得られた本発明の電子放出素子の基本特性について、図5を参照しながら説明する。

【0063】図5は、図4に示した真空処理装置を用いて測定された放出電流 $I_e$ 及び素子電流 $I_f$ と、素子電圧 $V_f$ との関係を模式的に示した図である。図5においては、放出電流 $I_e$ が素子電流 $I_f$ に比べて著しく小さいので、任意単位で示している。尚、縦・横軸ともリニアスケールである。

【0064】図5からも明らかなように、本発明を適用可能な電子放出素子は、放出電流 $I_e$ に関して次の3つの特徴的性質を有する。

【0065】(i) 本素子はある電圧（閾値電圧と呼ぶ；図5中の $V_{th}$ ）以上の素子電圧を印加すると急激に放出電流 $I_e$ が増加し、一方閾値電圧 $V_{th}$ 以下では放出電流 $I_e$ が殆ど検出されない。つまり、放出電流 $I_e$ に対する明確な閾値電圧 $V_{th}$ を持った非線形素子である。

【0066】(ii) 放出電流 $I_e$ が素子電圧 $V_f$ に単調増加依存するため、放出電流 $I_e$ は素子電圧 $V_f$ で制

御できる。

【0067】(iii) アノード電極54(図4参照)に捕捉される放出電荷は、素子電圧 $V_f$ を印加する時間に依存する。つまり、アノード電極54に捕捉される電荷量は、素子電圧 $V_f$ を印加する時間により制御できる。

【0068】以上の説明より理解されるように、本発明の電子放出素子は、入力信号に応じて、電子放出特性を容易に制御できることになる。この性質を利用すると複数の電子放出素子を配して構成した電子源、画像形成装置等、多方面への応用が可能となる。

【0069】図5においては、素子電流 $I_f$ が素子電圧 $V_f$ に対して単調増加する(MI特性)例を示したが、素子電流 $I_f$ が素子電圧 $V_f$ に対して電圧制御型負性抵抗特性(VCNR特性)を示す場合もある(不図示)。これらの特性は、前述の工程を制御することで制御できる。

【0070】次に、本発明を適用可能な電子放出素子の応用例について以下に述べる。本発明を適用可能な電子放出素子を複数個基板上に配列し、例えば電子源や画像形成装置が構成できる。

【0071】電子放出素子の配列については、種々のものが採用できる。一例として、並列に配置した多数の電子放出素子の個々を両端で接続し、電子放出素子の行を多数個配し(行方向と呼ぶ)、この配線と直交する方向(列方向と呼ぶ)で、該電子放出素子の上方に配した制御電極(グリッドとも呼ぶ)により、電子放出素子からの電子を制御駆動する梯子状配置のものがある。これとは別に、電子放出素子をX方向及びY方向に行列状に複数個配し、同じ行に配された複数の電子放出素子の電極の一方を、X方向の配線に共通に接続し、同じ列に配された複数の電子放出素子の電極の他方を、Y方向の配線に共通に接続するものが挙げられる。このようなものは所謂単純マトリクス配置である。まず単純マトリクス配置について以下に詳述する。

【0072】本発明を適用可能な電子放出素子については、前述した通り3つの特性がある。即ち、表面伝導型電子放出素子からの放出電子は、閾値電圧以上では、対向する素子電極間に印加するパルス状電圧の波高値と幅で制御できる。一方、閾値電圧以下では、殆ど放出されない。この特性によれば、多数の電子放出素子を配置した場合においても、個々の素子にパルス状電圧を適宜印加すれば、入力信号に応じて、表面伝導型電子放出素子を選択して電子放出量を制御できる。

【0073】以下この原理に基づき、本発明の電子放出素子を複数配して得られる電子源基板について、図6を用いて説明する。図6において、71は電子源基板、72はX方向配線、73はY方向配線である。74は電子放出素子、75は結線である。

【0074】m本のX方向配線72は、 $D_x 1, D_x$

2, …… $D_x m$ からなり、真空蒸着法、印刷法、スパッタ法等を用いて形成された導電性金属等で構成することができる。配線の材料、膜厚、幅は適宜設計される。Y方向配線73は、 $D_y 1, D_y 2, \dots, D_y n$ のn本の配線よりなり、X方向配線72と同様に形成される。これらm本のX方向配線72とn本のY方向配線73との間には、不図示の層間絶縁層が設けられており、両者を電氣的に分離している(m, nは、共に正の整数)。

【0075】不図示の層間絶縁層は、真空蒸着法、印刷法、スパッタ法等を用いて形成された $SiO_2$ 等で構成される。例えば、X方向配線72を形成した基板71の全面或は一部に所望の形状で形成され、特に、X方向配線72とY方向配線73の交差部の電位差に耐え得るように、膜厚、材料、製法が適宜設定される。X方向配線72とY方向配線73は、それぞれ外部端子として引き出されている。

【0076】電子放出素子74を構成する一対の素子電極(不図示)は、それぞれm本のX方向配線72とn本のY方向配線73に、導電性金属等からなる結線75によって電氣的に接続されている。

【0077】配線72と配線73を構成する材料、結線75を構成する材料及び一対の素子電極を構成する材料は、その構成元素の一部あるいは全部が同一であっても、また夫々異なってもよい。これらの材料は、例えば前述の素子電極の材料より適宜選択される。素子電極を構成する材料と配線材料が同一である場合には、素子電極に接続した配線は素子電極ということもできる。

【0078】X方向配線72には、X方向に配列した電子放出素子74の行を選択するための走査信号を印加する不図示の走査信号印加手段が接続される。一方、Y方向配線73には、Y方向に配列した電子放出素子74の各列を入力信号に応じて変調するための、不図示の変調信号発生手段が接続される。各電子放出素子に印加される駆動電圧は、当該素子に印加される走査信号と変調信号の差電圧として供給される。

【0079】上記構成においては、単純なマトリクス配線を用いて、個別の素子を選択し、独立に駆動可能とすることができる。

【0080】このような単純マトリクス配置の電子源を用いて構成した画像形成装置について、図7と図8及び図9を用いて説明する。図7は、画像形成装置の表示パネルの一例を示す模式図であり、図8は、図7の画像形成装置に使用される蛍光膜の模式図である。図9は、NTSC方式のテレビ信号に応じて表示を行うための駆動回路の一例を示すブロック図である。

【0081】図7において、71は電子放出素子を複数配した電子源基板、81は電子源基板71を固定したリアプレート、86はガラス基板83の内面に蛍光膜84とメタルバック85等が形成されたフェースプレートである。82は支持枠であり、該支持枠82には、リアプ

レート 81、フェースプレート 86 がフリットガラス等を用いて接続されている。88 は外囲器であり、例えば大気中あるいは窒素中で、400～500℃の温度範囲で 10 分間以上焼成することで、封着して構成される。

【0082】74 は、図 1 に示したような電子放出素子である。72、73 は、表面伝導型電子放出素子の一方の素子電極と接続された X 方向配線及び Y 方向配線である。

【0083】外囲器 88 は、上述の如く、フェースプレート 86、支持枠 82、リアプレート 81 で構成される。リアプレート 81 は主に基板 71 の強度を補強する目的で設けられるため、基板 71 自体で十分な強度を持つ場合は別体のリアプレート 81 は不要とすることができる。即ち、基板 71 に直接支持枠 82 を封着し、フェースプレート 86、支持枠 82 及び基板 71 で外囲器 88 を構成してもよい。一方、フェースプレート 86 とリアプレート 81 の間に、スペーサーと呼ばれる不図示の支持体を設置することにより、大気圧に対して十分な強度をもつ外囲器 88 を構成することもできる。

【0084】図 8 は、蛍光膜を示す模式図である。蛍光膜 84 は、モノクロームの場合は蛍光体のみで構成することができる。カラーの蛍光膜の場合は、蛍光体の配列により、ブラックストライプ（図 8（a））あるいはブラックマトリクス（図 8（b））等と呼ばれる黒色導電材 91 と蛍光体 92 とから構成することができる。ブラックストライプ、ブラックマトリクスを設ける目的は、カラー表示の場合、必要となる三原色蛍光体の各蛍光体 92 間の塗り分け部を黒くすることで混色等を目立たなくすることと、蛍光膜 84 における外光反射によるコントラストの低下を抑制することにある。黒色導電材 91 の材料としては、通常用いられている黒鉛を主成分とする材料の他、導電性があり、光の透過及び反射が少ない材料を用いることができる。

【0085】ガラス基板 83 に蛍光体を塗布する方法は、モノクローム、カラーによらず、沈澱法や印刷法等が採用できる。蛍光膜 84 の内面側には、通常メタルバック 85 が設けられる。メタルバックを設ける目的は、蛍光体の発光のうち内面側への光をフェースプレート 86 側へ鏡面反射することにより輝度を向上させること、電子ビーム加速電圧を印加するための電極として作用させること、外囲器内で発生した負イオンの衝突によるダメージから蛍光体を保護すること等である。メタルバックは、蛍光膜作製後、蛍光膜の内面側表面の平滑化処理（通常、「フィルミング」と呼ばれる。）を行い、その後 A1 を真空蒸着等を用いて堆積させることで作製できる。

【0086】フェースプレート 86 には、更に蛍光膜 84 の導電性を高めるため、蛍光膜 84 の外面側に透明電極（不図示）を設けてもよい。

【0087】前述の封着を行う際、カラーの場合は各色

蛍光体と電子放出素子とを対応させる必要があり、十分な位置合わせが不可欠となる。

【0088】図 7 に示した画像形成装置は、例えば以下のようにして製造される。

【0089】外囲器 88 内は、適宜加熱しなから、イオンポンプ、ソーブションポンプ等のオイルを使用しない排気装置により不図示の排気管を通じて排気し、 $1.3 \times 10^{-5}$  Pa 程度の真空度の有機物質の十分に少ない雰囲気にした後、封止が成される。外囲器 88 の封止後の真空度を維持するために、ゲッター処理を行うこともできる。

【0090】これは、外囲器 88 の封止を行う直前あるいは封止後に、抵抗加熱あるいは高周波加熱等を用いた加熱により、外囲器 88 内の所定の位置に配置されたゲッター（不図示）を加熱し、蒸着膜を形成する処理である。ゲッターは通常 Ba 等が主成分であり、該蒸着膜の吸着作用により、例えば  $1.3 \times 10^{-5}$  Pa 以上の真空度を維持するものである。ここで、電子放出素子のフォーミング処理以降の工程は適宜設定できる。

【0091】次に、単純マトリクス配置の電子源を用いて構成した表示パネルに、NTSC 方式のテレビ信号に基づいたテレビジョン表示を行うための駆動回路の構成例について、図 9 を用いて説明する。図 9 において、101 は画像表示パネル、102 は走査回路、103 は制御回路、104 はシフトレジスタ、105 はラインメモリ、106 は同期信号分離回路、107 は変調信号発生器、Vx 及び Va は直流電圧源である。

【0092】表示パネル 101 は、端子 Dox1 乃至 Doxm、端子 Doy1 乃至 Doy<sub>n</sub> 及び高圧端子 87 を介して外部の電気回路と接続している。端子 Dox1 乃至 Doxm には、表示パネル 101 内に設けられている電子源、即ち、m 行 n 列の行列状にマトリクス配線された電子放出素子群を 1 行（n 素子）づつ順次駆動する為の走査信号が印加される。端子 Doy1 乃至 Doy<sub>n</sub> には、前記走査信号により選択された 1 行の電子放出素子の各素子の出力電子ビームを制御する為の変調信号が印加される。高圧端子 87 には、直流電圧源 Va より、例えば 10 kV の直流電圧が供給されるが、これは電子放出素子から放出される電子ビームに、蛍光体を励起するのに十分なエネルギーを付与する為の加速電圧である。

【0093】走査回路 102 について説明する。同回路は、内部に m 個のスイッチング素子（図中、S1 乃至 Sm で模式的に示している）を備えたものである。各スイッチング素子は、直流電圧電源 Vx の出力電圧もしくは 0 [V]（グラウンドレベル）のいずれか一方を選択し、表示パネル 101 の端子 Dox1 乃至 Doxm と電氣的に接続される。各スイッチング素子 S1 乃至 Sm は、制御回路 103 が出力する制御信号 T<sub>scan</sub> に基づいて動作するものであり、例えば FET のようなスイッチング素子を組み合わせることにより構成することができる。

【0094】直流電圧源 $V_x$ は、本例の場合には電子放出素子の特性（電子放出閾値電圧）に基づき、走査されていない素子に印加される駆動電圧が電子放出閾値電圧以下となるような一定電圧を出力するよう設定されている。

【0095】制御回路103は、外部より入力される画像信号に基づいて適切な表示が行われるように、各部の動作を整合させる機能を有する。制御回路103は、同期信号分離回路106より送られる同期信号 $T_{sync}$ に基づいて、各部に対して $T_{scan}$ 、 $T_{sft}$ 及び $T_{mry}$ の各制御信号を発生する。

【0096】同期信号分離回路106は、外部から入力されるNTSC方式のテレビ信号から、同期信号成分と輝度信号成分とを分離するための回路で、一般的な周波数分離（フィルタ）回路等を用いて構成できる。同期信号分離回路106により分離された同期信号は、垂直同期信号と水平同期信号より成るが、ここでは説明の便宜上 $T_{sync}$ 信号として図示した。前記テレビ信号から分離された画像の輝度信号成分は、便宜上DATA信号と表した。このDATA信号は、シフトレジスタ104に

【0097】シフトレジスタ104は、時系列的にシリアルに入力される前記DATA信号を、画像の1ライン毎にシリアル/パラレル変換するためのもので、前記制御回路103より送られる制御信号 $T_{sft}$ に基づいて動作する（即ち、制御信号 $T_{sft}$ は、シフトレジスタ104のシフトクロックであると言い換えてもよい。）。シリアル/パラレル変換された画像1ライン分のデータ（電子放出素子 $n$ 素子分の駆動データに相当）は、 $I_{d1}$ 乃至 $I_{dn}$ の $n$ 個の並列信号として前記シフトレジスタ104より出力される。

【0098】ラインメモリ105は、画像1ライン分のデータを必要時間の間だけ記憶する為の記憶装置であり、制御回路103より送られる制御信号 $T_{mry}$ に従って適宜 $I_{d1}$ 乃至 $I_{dn}$ の内容を記憶する。記憶された内容は、 $I_{d'1}$ 乃至 $I_{d'n}$ として出力され、変調信号発生器107に入力される。

【0099】変調信号発生器107は、画像データ $I_{d'1}$ 乃至 $I_{d'n}$ の各々に応じて、電子放出素子の各々を適切に駆動変調する為の信号源であり、その出力信号は、端子 $D_{o y 1}$ 乃至 $D_{o y n}$ を通じて表示パネル101内の電子放出素子に印加される。

【0100】前述したように、本発明を適用可能な電子放出素子は放出電流 $I_e$ に関して以下の基本特性を有している。即ち、電子放出には明確な閾値電圧 $V_{th}$ があり、 $V_{th}$ 以上の電圧が印加された時のみ電子放出が生じる。電子放出閾値以上の電圧に対しては、素子への印加電圧の変化に応じて放出電流も変化する。このことから、本素子にパルス状の電圧を印加する場合、例えば電子放出閾値電圧以下の電圧を印加しても電子放出は生

ないが、電子放出閾値電圧以上の電圧を印加する場合には電子ビームが出力される。その際、パルスの波高値 $V_m$ を変化させることにより、出力電子ビームの強度を制御することが可能である。また、パルスの幅 $P_w$ を変化させることにより、出力される電子ビームの電荷の総量を制御することが可能である。

【0101】従って、入力信号に応じて電子放出素子を変調する方式としては、電圧変調方式とパルス幅変調方式等が採用できる。電圧変調方式を実施するに際しては、変調信号発生器107としては、一定長さの電圧パルスを発生し、入力されるデータに応じて適宜電圧パルスの波高値を変調できるような電圧変調方式の回路を用いることができる。パルス幅変調方式を実施するに際しては、変調信号発生器107として、一定の波高値の電圧パルスを発生し、入力されるデータに応じて適宜電圧パルスの幅を変調するようなパルス幅変調方式の回路を用いることができる。

【0102】シフトレジスタ104やラインメモリ105は、デジタル信号式のものでもアナログ信号式のものでも採用できる。画像信号のシリアル/パラレル変換や記憶が所定の速度で行なわれれば良いからである。

【0103】デジタル信号式を用いる場合には、同期信号分離回路106の出力信号DATAをデジタル信号化する必要があるが、これには同期信号分離回路106の出力部にA/D変換器を設ければ良い。これに関連してラインメモリ105の出力信号がデジタル信号かアナログ信号かにより、変調信号発生器107に用いられる回路が若干異なったものとなる。即ち、デジタル信号を用いた電圧変調方式の場合、変調信号発生器107には、例えばD/A変換回路を用い、必要に応じて増幅回路等を付加する。パルス幅変調方式の場合、変調信号発生器107には、例えば高速の発振器及び発振器の出力する波数を計数する計数器（カウンタ）及び計数器の出力値と前記メモリの出力値を比較する比較器（コンパレータ）を組み合わせた回路を用いる。必要に応じて、比較器の出力するパルス幅変調された変調信号を電子放出素子の駆動電圧にまで電圧増幅するための増幅器を付加することもできる。

【0104】アナログ信号を用いた電圧変調方式の場合、変調信号発生器107には、例えばオペアンプ等を用いた増幅回路を採用でき、必要に応じてレベルシフト回路等を付加することもできる。パルス幅変調方式の場合には、例えば電圧制御型発振回路（VCO）を採用でき、必要に応じて電子放出素子の駆動電圧にまで電圧増幅するための増幅器を付加することもできる。

【0105】このような構成をとり得る本発明を適用可能な画像形成装置においては、各電子放出素子に、容器外端子 $D_{o x 1}$ 乃至 $D_{o x m}$ 、 $D_{o y 1}$ 乃至 $D_{o y n}$ を介して電圧を印加することにより、電子放出が生じる。高圧端子87を介してメタルバック85あるいは透明電

極（不図示）に高圧を印加し、電子ビームを加速する。加速された電子は、蛍光膜 84 に衝突し、発光が生じて画像が形成される。

【0106】ここで述べた画像形成装置の構成は、本発明の画像形成装置の一例であり、本発明の技術思想に基づいて種々の変形が可能である。入力信号については NTSC 方式を挙げたが、入力信号はこれに限られるものではなく、PAL、SECAM 方式等の他、これらよりも多数の走査線からなる TV 信号（例えば、MUSE 方式をはじめとする高品位 TV）方式をも採用できる。

【0107】次に、前述の梯子型配置の電子源及び画像形成装置について、図 10 及び図 11 を用いて説明する。

【0108】図 10 は、梯子型配置の電子源の一例を示す模式図である。図 10 において、110 は電子源基板、111 は電子放出素子である。112 は、電子放出素子 111 を接続するための共通配線  $Dx1 \sim Dx10$  であり、これらは外部端子として引き出されている。電子放出素子 111 は、基板 110 上に、X 方向に並列に複数個配置されている（これを素子行と呼ぶ）。この素子行が複数個配置されて、電子源を構成している。各素子行の共通配線間に駆動電圧を印加することで、各素子行を独立に駆動させることができる。即ち、電子ビームを放出させたい素子行には、電子放出閾値以上の電圧を印加し、電子ビームを放出させたくない素子行には、電子放出閾値以下の電圧を印加する。各素子行間に位置する共通配線  $Dx2 \sim Dx9$  は、例えば  $Dx2$  と  $Dx3$ 、 $Dx4$  と  $Dx5$ 、 $Dx6$  と  $Dx7$ 、 $Dx8$  と  $Dx9$  とを夫々一体の同一配線とすることもできる。

【0109】図 11 は、梯子型配置の電子源を備えた画像形成装置におけるパネル構造の一例を示す模式図である。120 はグリッド電極、121 は電子が通過するための開口、 $Dox1$  乃至  $Doxm$  は容器外端子、 $G1$  乃至  $Gn$  はグリッド電極 120 と接続された容器外端子である。110 は各素子行間の共通配線を同一配線とした電子源基板である。図 11 においては、図 7、図 10 に示した部位と同じ部位には、これらの図に付したのと同じの符号を付している。ここに示した画像形成装置と、図 7 に示した単純マトリクス配置の画像形成装置との大きな違いは、電子源基板 110 とフェースプレート 86 の間にグリッド電極 120 を備えているか否かである。

【0110】図 11 においては、基板 110 とフェースプレート 86 の間には、グリッド電極 120 が設けられている。グリッド電極 120 は、電子放出素子 111 から放出された電子ビームを変調するためのものであり、梯子型配置の素子行と直交して設けられたストライプ状の電極に電子ビームを通過させるため、各素子に対応して 1 個ずつ円形の開口 121 が設けられている。グリッド電極の形状や配置位置は、図 11 に示したものに限定されるものではない。例えば、開口としてメッシュ状に

多数の通過口を設けることもでき、グリッド電極を電子放出素子の周囲や近傍に設けることもできる。

【0111】容器外端子  $Dox1$  乃至  $Doxm$  及びグリッド容器外端子  $G1$  乃至  $Gn$  は、不図示の制御回路と電気的に接続されている。

【0112】本例の画像形成装置では、素子行を 1 列ずつ順次駆動（走査）して行くのと同期してグリッド電極列に画像 1 ライン分の変調信号を同時に印加する。これにより、各電子ビームの蛍光体への照射を制御し、画像を 1 ラインずつ表示することができる。

【0113】以上説明した本発明の画像形成装置は、テレビジョン放送の表示装置、テレビ会議システムやコンピュータ等の表示装置の他、感光性ドラム等を用いて構成された光プリンターとしての画像形成装置等としても用いることができる。

【0114】

【実施例】以下に、具体的な実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、本発明の目的が達成される範囲内での各要素の置換や設計変更がなされたものをも包含する。

【0115】〔実施例 1〕本実施例に係る電子放出素子の基本的な構成は、図 1 と同様である。本実施例における電子放出素子の製造法は、基本的には図 2 と同様である。以下、図 1 及び図 2 を用いて、本実施例における電子放出素子の製造方法を順をおって説明する。

【0116】工程-a

基体 1 として石英ガラス基体を用い、これを有機溶剤により十分に洗浄後、かかる基体 1 上に Pt からなる素子電極 2、3 を形成した（図 2（a））。素子電極の間隔  $L$  は  $20 \mu m$ 、素子電極の幅  $W$  は  $500 \mu m$ 、その厚さは  $1000 \text{ \AA}$  である。

【0117】工程-b

次に、素子電極 2、3 を形成したガラス基体を、化学式  $(CH_3)_3SiOCH_2CH_3$  で表わされるトリメチルエトキシシランで疎水化処理した。

【0118】まず、トリメチルエトキシシランの蒸気をガラス基体の被膜形成面に付着させた。続いて、形成された被膜の安定性を高めるために、 $110^\circ C$ 、10 分間の加熱処理を行った。この加熱により、トリメチルエトキシシランにおける Si と、ガラス表面における Si とが  $(Si-O-Si)$  の形態で結合（シロキサン結合）し、ガラス表面の被膜形成面にはアルキルシランが強固に固着する。以上の方法により、親水性を備えた被膜が形成される。

【0119】この被膜の形成過程では、次のような反応が進行していると考えられる。すなわち、図 12 に示すように、トリメチルエトキシシランにおける加水分解基であるエトキシ基が大気中の水分またはガラスの吸着水によって加水分解されて、トリメチルエトキシシラン側にシラノール基  $(-SiOH)$  が生成する。

【0120】そして、ガラス基体の被膜形成面側のシラノール基との間で脱水縮合が起き、図13に示すようにトリメチルエトキシシランにおけるSiとガラス基体の被膜形成面におけるSiとがシロキサン結合する。

【0121】また、素子電極表面にはトリメチルエトキシシランが加水分解して生成したシラノール基と結合できる部位を有さず、さらに加水分解基を一つのみしかもたないシランカップリング剤であるため、シランカップリング剤同士が重合しても3量体以上にはならないため化学結合をつくらないで付着するものはほとんどなく、素子電極上にはシラン層は形成されないと考えられる。

【0122】次に、本実施例では導電性膜形成材料としてポリビニルアルコールを重量濃度0.05%、2-プロパノールを重量濃度15%溶解した水溶液に、テトラモノエタノールアミン-パラジウム酢酸( $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )をパラジウム重量濃度が約0.15%となるように溶解させた水溶液を用いた。

【0123】上記の水溶液の液滴をバブルジェット方式のインクジェット装置(キャノン株式会社製バブルジェットプリンタヘッドBC-01を使用)によって、石英ガラス基体上の素子電極2、3に跨るように4回同じ箇所付与した(図2(b))。この時、基体上での液滴の形状は、広がることはなく、安定性、再現性とも良好であった。

#### 【0124】工程-c

次に、350℃で20分間焼成して、導電性膜4を形成した(図2(c))。この時作製した素子数は10素子であり、それぞれの膜厚を原子間力顕微鏡で測定した結果、平均15nmであり、10素子間のバラツキは5%であった。また、ドット径は平均90μmであり、10素子間のバラツキは3%であった。さらに、素子電極間の抵抗は平均2.6kΩであり、10素子間のバラツキは±100Ωであった。また、液滴とガラス表面との初期接触角は接触角測定器(協和界面科学、CA-X)によって測定したところ40°であった。

#### 【0125】工程-d

以上のようにして作成された素子を図4の真空処理装置の真空容器55内に設置した。真空ポンプにて $1.3 \times 10^{-6}$ Paの真空度まで排気した。この真空処理装置はフォーミング工程、活性化工程、安定化工程を行えるだけでなく、測定評価装置としての機能をも兼ね備えている。基体を配した真空容器55の全体は、ヒーターにより350℃まで加熱することができる。

【0126】この真空容器55内でフォーミング工程を施した。素子電極2、3間に通電を行うと、導電性膜4の部位に亀裂が形成された。通電フォーミングの電圧波

形はパルス波形で、パルス波高値を0Vから0.1Vステップで増加させる電圧パルスを印加した。電圧波形のパルス幅とパルス間隔はそれぞれ1msec、10msecの矩形波とした。通電フォーミング処理の終了は、導電性膜の抵抗値が1MΩ以上に達した時とした。

【0127】図14に本実施例で用いたフォーミング波形を示す。なお、素子電極2、3において、一方の電極を低電位として他方を高電位側として電圧は印加される。

#### 10 【0128】工程-e

フォーミングを終えた素子には活性化工程を行った。活性化工程は、アセトンガスを真空容器55内に $1.3 \times 10^{-3}$ Pa導入し、パルス波高値15V、パルス幅1msec、パルス間隔10msecとした矩形波のパルスの印加を20分繰返した。

【0129】図15に活性化工程で用いたパルス波形を示す。本実施例では、素子電極2、3に対して交互に低・高電位がパルス間隔毎に入れ替わるように印加した。

#### 【0130】工程-f

20 続いて、安定化工程を行った。真空容器55全体を250℃に加熱して、真空容器内壁や電子放出素子に吸着した有機物質分子を排気した。このとき、真空度は $1.3 \times 10^{-6}$ Paであった。

【0131】その後、この真空度で電子放出素子の特性を測定した。本実施例の電子放出素子の電子放出特性は、10素子の平均値で、素子電流 $I_f = 2\text{mA} \pm 0.05\text{mA}$ 、放出電流 $I_e = 3\mu\text{A} \pm 0.05\mu\text{A}$ であった。

30 【0132】[比較例1]疎水化処理しない石英ガラス基体を洗浄後すぐに用いること以外は、実施例1と全く同様にして素子電極間にバブルジェット方式のインクジェット装置(キャノン株式会社製バブルジェットプリンタヘッドBC-01を使用)によって、石英ガラス基体上の素子電極2、3に跨るように液滴を4回程同じ箇所付与し、10素子作製した。

【0133】この時、液滴は素子電極間のガラス表面において、所望の位置以外にも広がった。焼成後の膜厚を原子間力顕微鏡で測定した結果、10素子の膜厚を平均すると4nmであり、実施例1の1/2以下であった。

40 また、10素子の膜厚のバラツキは38%であった。さらに素子電極間の抵抗は平均13kΩであり、10素子間のバラツキは±5kΩであった。液滴とガラス表面との初期接触角は接触角測定器(協和界面科学、CA-X)によって測定したところ、6°であった。これらの結果を実施例1の結果と併せて表1に示す。

#### 【0134】

【表1】

21	膜厚	膜厚のバラツキ	素子電極間の抵抗	素子電極間の抵抗のバラツキ	22 接触角
実施例 1	15nm	5%	2.6k $\Omega$	$\pm 100 \Omega$	40°
比較例 1	4nm	38%	13.0k $\Omega$	$\pm 5k \Omega$	6°

【0135】このように基体のガラス表面を疎水化処理することにより、液滴と基体のガラス表面との接触角を 20°～50°に制御することができ、ガラス表面と素子電極との表面エネルギーの差を縮めて液滴の拡がりを抑制し、膜厚のバラツキの小さい安定性・再現性の良い電子放出部形成用の導電薄膜を作製することができる。

【0136】〔実施例 2〕実施例 1 と同様に、電子放出素子として図 1 に示すタイプの電子放出素子を作成した。図 1 (a) は本電子放出素子の平面図を、図 1

(b) はその縦断面図を示している。図 1 において、1 は基板、2 および 3 は素子に電圧を印加するための一対の素子電極、4 は導電性膜、5 は電子放出部を示す。なお、図中の L は素子電極 2、3 の素子電極間隔、W は素子電極長さを表している。

【0137】図 2 を用いて、本実施例の電子放出素子の作成方法を述べる。

【0138】工程-a

基体 1 として石英ガラス基体を用い、これを有機溶剤により十分に洗浄後、基体面上に Pt からなる素子電極 2、3 を形成した (図 2 (a))。素子電極間隔 L は 20  $\mu\text{m}$ 、素子電極長さ W は 500  $\mu\text{m}$ 、その厚さは 1000 Å とした。

【0139】工程-b

次に、素子電極 2、3 を形成したガラス基体を、化学式  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  で表わされるトリメチルクロロシランで疎水化処理した。

【0140】工程-c

実施例 1 と全く同様にして液滴を付与し、実施例 1 と同様にして電子放出素子を作製した。

【0141】その結果、トリメチルクロロシランは加水分解基が塩素であるので反応性が高く、実施例 1 よりも短い処理時間で済んだ。また液滴のドット形状は、同じく所望の位置以外に拡がることなく安定し、再現性も良好であり、素子間の膜厚のバラツキ、ドット径のバラツキも小さかった。

【0142】〔実施例 3〕本実施例は、画像形成装置を作成した例である。

【0143】電子源の一部の平面図を図 16 (a) に示す。また、一部の電子放出素子の縦断面図を図 16

(b) に示す。図 16 において、161 は基体、168 は図 6 の  $D \times 1 \sim D \times m$  に対応する行方向配線、169 は図 6 の  $Dy 1 \sim Dy n$  に対応する列方向配線、164 は導電性膜、162、163 は素子電極、167 は層間絶縁層である。本実施例では、 $m=150$ 、 $n=450$

とした。

【0144】本実施例の画像形成装置は図 7 と同様であるが、リアプレートとして電子源の基体をそのまま用いた。

【0145】次に、製造方法を工程順に従って具体的に説明する。

【0146】工程-a

清浄化した青板ガラス基体 161 上に素子電極 162、163 をオフセット印刷法によって作成した。素子電極間隔 L は 20  $\mu\text{m}$ 、素子電極の幅 W は 125  $\mu\text{m}$  とした。

【0147】さらに、列配線 169 をスクリーン印刷法で作成した。次に、厚さ 1.0  $\mu\text{m}$  の層間絶縁層 167 をスクリーン印刷法により作成した。さらに、行配線 168 を印刷した。

【0148】工程-b

トリメチルエトキシシランを用いて、実施例 1 と同様の方法で、工程-a で形成した基体を疎水化処理した。

【0149】工程-c

ポリビニルアルコールを重量濃度 0.05%、2-プロパノールを重量濃度 15% 溶解した水溶液に、テトラメノエタノールアミン-パラジウム酢酸 ( $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) をパラジウム重量濃度が約 0.15% となるように溶解させた水溶液を用いた。上記の水溶液の液滴をバブルジェット方式のインクジェット装置 (キヤノン株式会社製バブルジェットプリンタヘッド BC-01 を使用) によって、ガラス基体上の素子電極 2、3 に跨るように 4 回同じ箇所に付与した。

【0150】工程-d

次に、フェースプレートを形成した。フェースプレートは、ガラス基体の内面に蛍光体が配置された蛍光膜とメタルバックが形成された構成とした。蛍光体の配列は、三原色蛍光体の各蛍光体間にブラックストライプを設けた。ブラックストライプの材料としては、通常用いられている黒鉛を主成分とする材料を用いた。これらは、いずれもスクリーン印刷法によって形成した。

【0151】工程-e

工程-a～c で形成した電子源基体をリアプレートとして、支持枠を介してフェースプレートを封着し、外囲器 (表示パネル) を構成した。支持枠には予め通排気を使用される排気管を接着した。

【0152】工程-f

外囲器内を  $1.3 \times 10^{-5} \text{Pa}$  まで排気後、各配線  $D \times$

1~Dxm, Dy1~Dynより各電子放出素子に電圧を供給できる製造装置で、ライン毎にフォーミングを行った。フォーミングの条件は、実施例1と同様である。

#### 【0153】工程-g

再び外囲器内を $1.3 \times 10^{-5}$ Paまで排気後、アセトン $1.3 \times 10^{-3}$ Paまで排気管から導入し、各配線Dx1~Dxm, Dy1~Dynより各電子放出素子に電圧を供給できる製造装置で、線順走査を実施例1と同様のパルス電圧が各電子放出素子に印加されるように電圧を印加し、活性化工程を行った。各ライン25分間の電圧が印加されたとき、各ラインとも素子電流が平均で3mAになったとき、活性化工程を終了した。

#### 【0154】工程-h

続いて、排気管より排気を充分に行った後、外囲器全体を250℃で3時間加熱しながら排気した。最後にゲッターをフラッシュし、排気管を封止した。

【0155】以上のようにして作成した単純マトリクス配列の電子源を用いて構成した表示パネルに、図9に示したようなNTSC方式のテレビ信号に基づいてテレビジョン表示を行うための駆動回路を接続した。

【0156】表示パネル101は、端子Dox1~Doxm, Doy1~Doy n、及び高圧端子87を介して外部の電気回路と接続している。端子Dox1~Doxmには、表示パネル内に設けられている電子源、即ち、m行n列の行列状にマトリクス配線された電子放出素子群を一行(n素子)ずつ順次駆動する為の走査信号が印加される。

【0157】端子Doy1~Doy nには、前記走査信号により選択された一行の電子放出素子の各素子の出力電子ビームを制御する為の変調信号が印加される。高圧端子87には、直流電圧源Vaより、例えば10kVの直流電圧が供給されるが、これは電子放出素子から放出される電子ビームに蛍光体を励起するのに十分なエネルギーを付与する為の加速電圧である。

【0158】以上のような構成において、各電子放出素子に、端子Dox1~DoxmとDoy1~Doy nを通じて、走査信号及び変調信号を印加することにより電子放出させ、高圧端子87を通じてメタルバックに数kV以上の高圧を印加して、電子ビームを加速し、蛍光膜に衝突させ、励起・発光させることで画像を表示した。

【0159】その結果、本実施例の画像形成装置では、輝度のバラツキが少なく、明るい高品位な画像を表示することができた。

#### 【0160】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、液滴が接触するガラス基体表面を疎水化処理することによって、ガラス基体表面と素子電極との表面エネルギーの差が縮まり、導電性膜形成材料を含む水溶液の液滴の拡がり制御され、さらに膜厚のバラツキの小さい安定性・再現性の良い導電性膜を作製することができる。

【0161】また、大面積にわたって多数の電子放出素子を作製する場合でも、均一な電子放出特性を得ることが可能となり、良好な電子放出素子、電子源、表示パネルならびに画像形成装置が得られると共に、導電性膜を形成するためのパターニング等が不要であるため、製造工程の簡略化、製造コストの低減を図ることもできる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電子放出素子の一例を示す模式図である。

【図2】本発明の電子放出素子の製造方法を説明するための図である。

【図3】本発明の電子放出素子の製造に際して採用できる通電処理における電圧波形の一例を示す模式図である。

【図4】本発明の電子放出素子の製造に用いることのできる真空処理装置(測定評価装置)の一例を示す概略構成図である。

【図5】本発明の電子放出素子の電子放出特性を示す図である。

【図6】本発明の単純マトリクス配置の電子源の一例を示す模式図である。

【図7】本発明の画像形成装置の表示パネルの一例を示す模式図である。

【図8】表示パネルにおける蛍光膜の一例を示す模式図である。

【図9】本発明の画像形成装置にNTSC方式のテレビ信号に応じて表示を行うための駆動回路の一例を示すブロック図である。

【図10】本発明の梯子型配置の電子源の一例を示す模式図である。

【図11】本発明の画像形成装置の表示パネルの一例を示す模式図である。

【図12】トリメチルエトキシシランの加水分解反応を示す図である。

【図13】トリメチルエトキシシランがガラス表面に固着している様子を示す図である。

【図14】実施例1で用いた通電フォーミング波形を示す図である。

【図15】実施例1の活性化工程で用いたパルス波形を示す図である。

【図16】実施例3における電子源の一部を示す模式図である。

【図17】従来例の表面伝導型電子放出素子の模式図である。

#### 【符号の説明】

1 基体

2, 3 素子電極

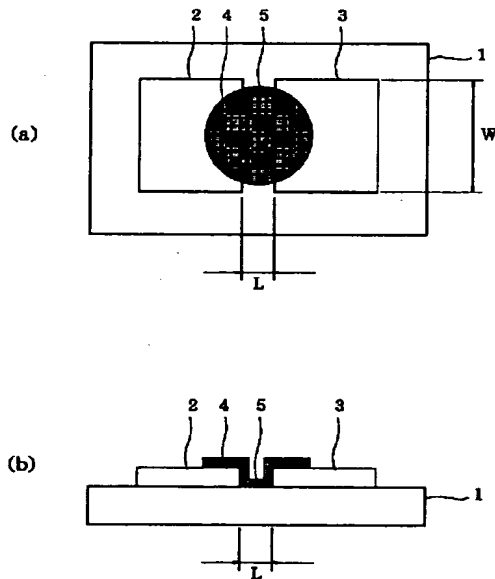
4 導電性膜

5 電子放出部

50 素子電流  $I_f$  を測定するための電流計

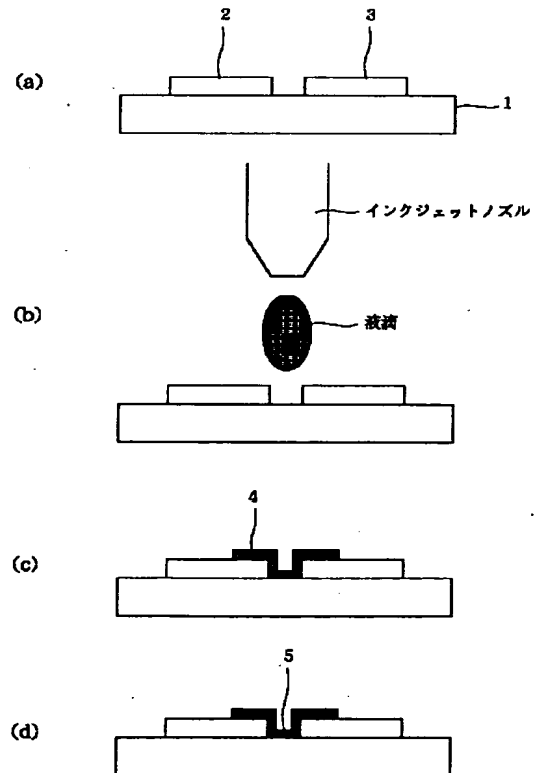
- 5 1 電子放出素子に素子電圧  $V_f$  を印加するための電源  
 5 2 電子放出部 5 より放出される放出電流  $I_e$  を測定するための電流計  
 5 3 アノード電極 5 4 に電圧を印加するための高圧電源  
 5 4 電子放出部 5 より放出される電子を捕捉するためのアノード電極  
 5 5 真空容器  
 5 6 排気ポンプ  
 7 1 電子源基体  
 7 2 X方向配線  
 7 3 Y方向配線  
 7 4 電子放出素子  
 7 5 結線  
 8 1 リアプレート  
 8 2 支持枠  
 8 3 ガラス基板  
 8 4 蛍光膜  
 8 5 メタルバック  
 8 6 フェースプレート  
 8 7 高圧端子

【図 1】



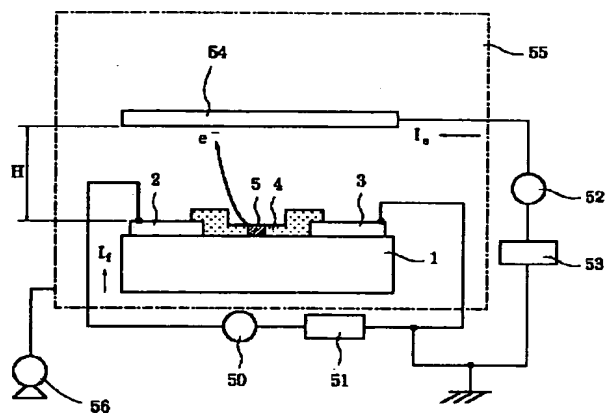
- 8 8 外囲器  
 9 1 黒色導電材  
 9 2 蛍光体  
 10 1 表示パネル  
 10 2 走査回路  
 10 3 制御回路  
 10 4 シフトレジスタ  
 10 5 ラインメモリ  
 10 6 同期信号分離回路  
 10 7 変調信号発生器  
 $V_x, V_a$  直流電圧源  
 11 0 電子源基体  
 11 1 電子放出素子  
 11 2 電子放出素子を配線するための共通配線  
 12 0 グリッド電極  
 12 1 電子が通過するための開口  
 16 1 基体  
 16 2, 16 3 素子電極  
 16 4 導電性膜  
 20 16 7 層間絶縁層  
 16 8 行方向配線  
 16 9 列方向配線

【図 2】

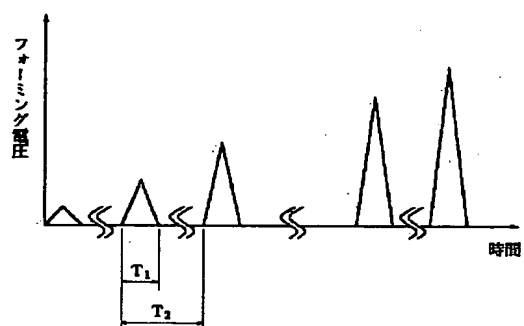


【図4】

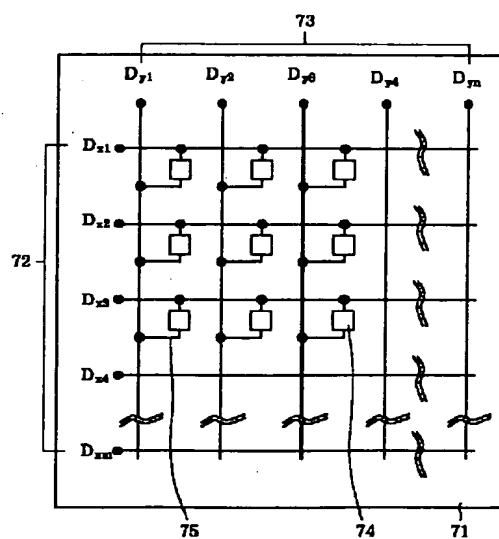
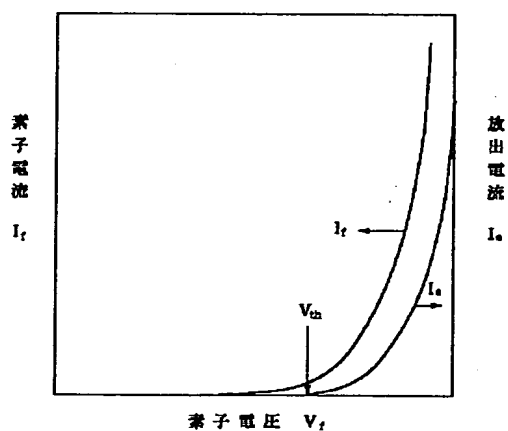
【図4】



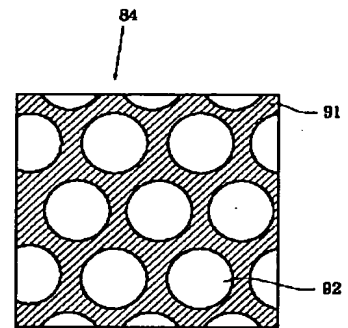
【図4】



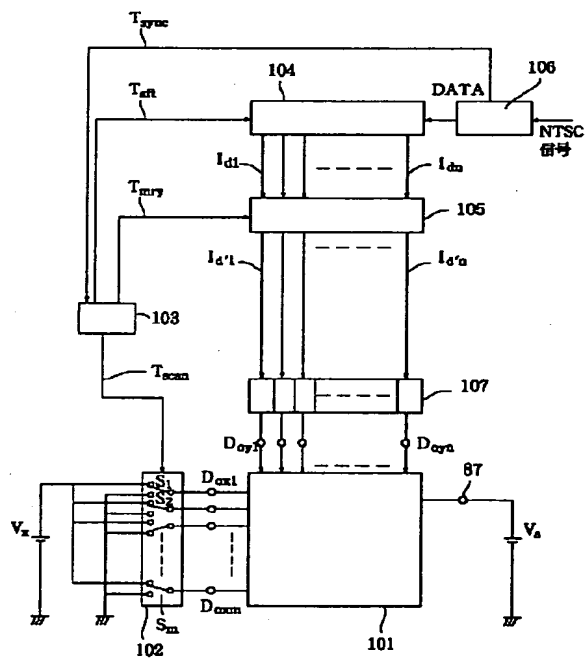
【図 6】



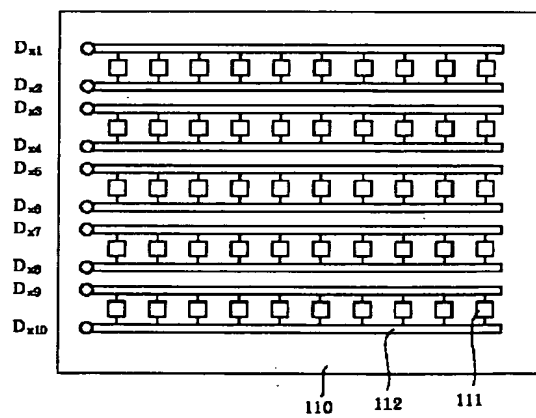
【図8】



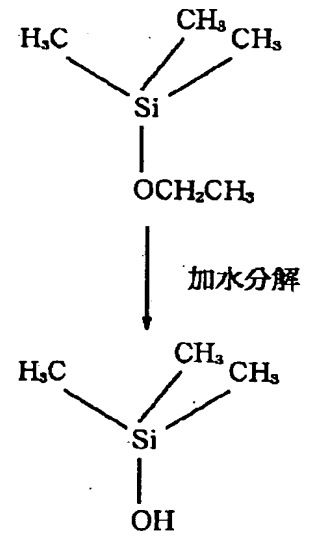
【図 9】



【図 10】

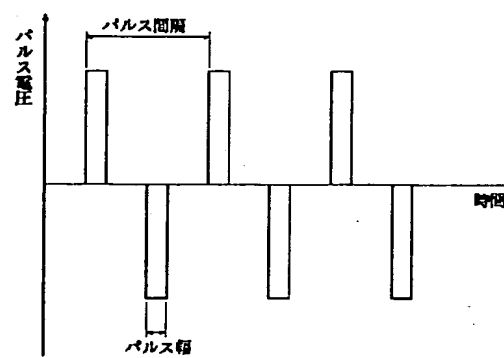


【图 12】

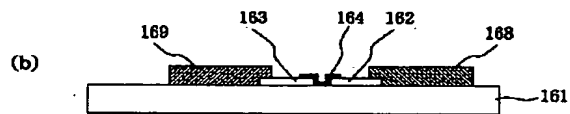
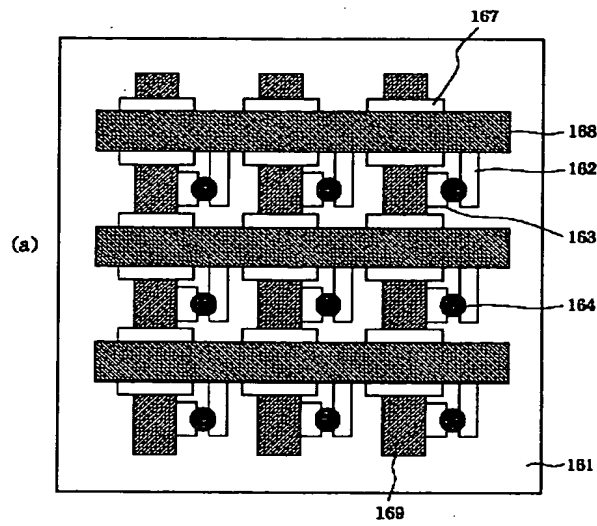


The diagram shows a siloxane polymer chain with a repeating unit of  $\text{Si-O-Si-O-Si-O-Si}$ . The first and last silicon atoms are bonded to hydroxyl groups ( $\text{OH}$ ), labeled 1 and 3 respectively. The second and third silicon atoms are bonded to methyl groups ( $\text{CH}_3$ ), labeled 2. The polymer chain is shown as a horizontal line with vertical lines extending from the silicon atoms to the methyl groups and hydroxyl groups.

【図 15】



【図 16】



【図 17】

